

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    9 月 1 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 6 5 4 6 7  
Application Number:

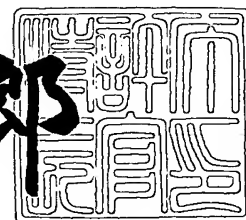
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 6 5 4 6 7 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04091

【提出日】 平成14年 9月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00  
B41N 1/14

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 嶋田 和人

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合性組成物及びそれを用いた平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 重合性の不飽和基を有する化合物と、(B) 側鎖に下記一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物と、を含有する重合性組成物。

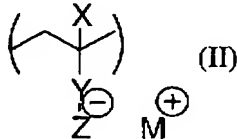


一般式 (I) 中、 $Z^-$  は、 $\text{COCOO}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、 $\text{SO}_3^-$ 、または、 $\text{SO}_2-\text{N}^--\text{R}$  を表し、ここで R は 1 価の有機基を表す。

$M^+$  は、オニウムカチオンを表す。

【請求項 2】 前記 (B) 側鎖に一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物が、下記一般式 (II) で表される構造単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載の重合性組成物。

【化 1】



一般式 (II) 中、X は、水素原子、一価の有機基、水酸基、ウレタン基、ウレア基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、スルホニル基、又は、スルホネート基を表し、Y は、2 価の有機連結基を表し、n は 0 又は 1 である。。

$Z^-$  は、 $\text{COCOO}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、 $\text{SO}_3^-$ 、または、 $\text{SO}_2-\text{N}^--\text{R}$  を表し、ここで R は 1 価の有機基を表す。

$M^+$  は、オニウムカチオンを表す。

【請求項 3】 支持体上に、(A) 重合性の不飽和基を有する化合物と、(B) 側鎖に下記一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物と、を含有する重合性組成物を含む記録層を設けてなる平版印刷版原版。



一般式 (I) 中、 $Z^-$  は、 $\text{COCOO}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、 $\text{SO}_3^-$ 、または、 $\text{SO}_2-\text{N}^--\text{R}$

--Rを表し、ここでRは1価の有機基を表す。

M<sup>+</sup>は、オニウムカチオンを表す。

【請求項4】 前記重合性組成物に、さらに(C) 700～1200 nmに極大吸収波長を有する化合物を含むことを特徴とする請求項3に記載の平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱または赤外線の露光により硬化し得る重合性組成物及びそれを用いた平版印刷版原版に関し、詳細には、硬化性に優れる重合性組成物及び該重合性組成物からなる優れた硬化性を有する記録層をもつネガ型平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長760 nmから1200 nmの赤外線を放射する固体レーザおよび半導体レーザ（以下、「赤外線レーザ」という場合がある。）は、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになった。特に、平版印刷の分野において、これらの赤外線レーザは、コンピュータ等のデジタルデータにより直接印刷版を製版する際の記録光源として非常に有用である。従って、このような赤外線記録光源に対し、感応性の高い重合性組成物からなる画像記録材料、即ち、赤外線の露光により現像液に対する溶解性が大きく低下するネガ型の画像記録材料への要望が近年高まっている。

【0003】

通常、赤外線の露光により記録可能なネガ型の画像記録材料は、赤外光のエネルギーを吸収して熱に変換する光熱変換剤と、この光熱変換剤から得られた熱によりラジカルを発生する重合開始剤と、発生したラジカルを開始剤として重合する重合性化合物と、を含有し、この重合性化合物の重合反応が生起・進行することにより露光部の記録層（画像記録材料）が硬化され、画像を形成するといった記録方式を利用している。このようなネガ型の画像記録材料は、赤外光のエネル

ギーにより記録層の可溶化を起こさせるポジ型に比較して画像形成性が低く、重合による硬化反応を促進させて強固な画像部を形成するため、現像工程前に加熱処理を行うのが一般的である。

#### 【0004】

また、光熱変換剤と、酸発生剤、レゾール樹脂及びノボラック樹脂より成る画像記録材料もUS 5,340,699号に記載されているが、このようなネガ型の画像記録材料においても、画像形成のためには赤外線レーザ露光後に加熱処理が必要であり、このため、露光後の加熱処理を必要としないネガ型の画像記録材料が所望されていた。

#### 【0005】

加熱処理を必要としないネガ型記録材料としては、重合開始剤として過酸化物、アゾビスニトリル系化合物等の公知の重合開始剤を使用した熱重合系の画像記録材料が知られている（例えば、特許文献1参照。）。これら公知のアゾ化合物、過酸化物等を用いた場合、画像形成性は向上するものの、記録感度や現像後の耐刷性が充分でなかったり、感度の高い開始剤を用いると、保存環境の影響などにより所望されない重合硬化反応が進行し、印刷物の非画像部に汚れが出易いなどの問題があった。

また、特定の構造を有するシアニン色素、ヨードニウム塩及びエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物より成る、画像様露光後の加熱処理を必要としない記録材料も知られているが（例えば、特許文献2参照。）、この画像記録材料は、重合反応時に空気中の酸素により重合阻害がおこり、感度の低下や、形成された画像部の強度が不十分であるという問題があった。これらの問題を解決すべく、オニウム塩に特定のカウンターアニオンを有する開始剤と、エチレン性不飽和化合物とを含有する組成物が知られているが（例えば、特許文献3、4、5等）、さらなる高耐刷、高感度化が求められているのが現状である。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平8-108621公報

##### 【特許文献2】

特公平 7-103171 号公報

【特許文献 3】

特開 2001-34742 公報

【特許文献 4】

特開 2002-6482 公報

【特許文献 5】

特開 2002-148790 公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術の欠点を考慮してなされた本発明の目的は、画像形成性に優れ、高感度で硬化しうる、赤外線レーザ対応のネガ型平版印刷版原版の記録層として有用な重合性組成物及び該重合性組成物を記録層として用いた、記録感度と耐刷性とに優れた平版印刷版原版を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は鋭意検討の結果、熱または赤外線の露光により硬化し得る重合性組成物中に、特定の構造を有する可逆型重合開始剤を含有することで、上記目的が達成されることを見出し、本発明を解決するに至った。

即ち、本発明の重合性組成物は、(A) 重合性の不飽和基を有する化合物と、(B) 側鎖に下記一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物と、を含有することを特徴とする。

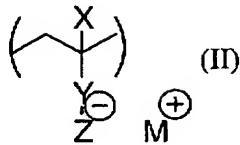


一般式 (I) 中、 $Z^-$  は、 $\text{COCOO}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、 $\text{SO}_3^-$ 、または、 $\text{SO}_2\text{-N}^-$ —R を表し、ここで R は 1 価の有機基を表す。 $M^+$  は、オニウムカチオンを表す。

なお、ここで、前記 (B) 側鎖に一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物が、下記一般式 (II) で表される構造単位を有することが好ましい。

【0009】

## 【化 2】



## 【0010】

一般式 (II) 中、X は、水素原子、一価の有機基、水酸基、ウレタン基、ウレア基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、スルホニル基、又は、スルホネート基を表し、Y は、2 価の有機連結基を表し、n は 0 又は 1 である。

Z<sup>-</sup> は、COCOO<sup>-</sup>、COO<sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、または、SO<sub>2</sub>-N<sup>-</sup>-R を表し、ここで R は 1 価の有機基を表す。M<sup>+</sup> は、オニウムカチオンを表す。

この重合性組成物に用いられる (B) 側鎖に一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物は、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) が 1,000 ~ 100,000 であるものが好ましく、反応性と安定性とのバランスという観点からは、Z<sup>-</sup> が COCOO<sup>-</sup> であるものが好ましい。

重合性組成物中の前記 (B) 成分の含有量は、固形分として 0.5 ~ 50 質量 % の範囲であることが好ましい。

## 【0011】

本発明の請求項 3 に係る平版印刷版原版は、支持体上に、(A) 重合性の不飽和基を有する化合物と、(B) 側鎖に下記一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物と、を含有する重合性組成物を含む記録層を設けてなることを特徴とする。



一般式 (I) 中、Z<sup>-</sup> は、COCOO<sup>-</sup>、COO<sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、または、SO<sub>2</sub>-N<sup>-</sup>-R を表し、ここで R は 1 価の有機基を表す。M<sup>+</sup> は、オニウムカチオンを表す。

ここで、重合性組成物中に (C) 700 ~ 1200 nm に極大吸収波長を有する化合物を含有させることで、記録感度が一層向上するとともに、該化合物が光熱変換剤又は増感剤として機能することで赤外線レーザで記録可能な平版印刷版



原版とすることができる。

### 【0012】

重合開始剤として通常用いられる一般的なオニウム塩を用いた場合でも画像形成は可能であるが、安定性とのバランスを考慮して選択した化合物は、露光時に全てが分解するわけではなく、分解しないで残存するオニウム塩化合物も存在する。このような未分解のオニウム塩化合物は低分子量化合物として重合性組成物の皮膜中に存在することで膜強度の低下を引き起こす懸念があり、このような重合性組成物を記録層として用いた場合、平版印刷版の耐刷性に低下してしまう。本発明においては、重合開始剤として、側鎖に重合開始能をもつ官能基を有する高分子化合物を用いることで、未反応の低分子量化合物の残存による膜強度の低下を効果的に抑制し得るため、膜強度、さらには、平版印刷版原版の記録層として用いた場合の耐刷性を高い水準に維持しうる。

また、その作用は明確ではないが、重合開始剤を高分子化合物の構造とすることで、膜中における凝集性が高くなるためか、本発明の重合性組成物に (C) 700～1200 nm に極大吸収波長を有する化合物を併用した場合、シアニン色素やオキソノール系色素などの電荷を有する色素との併用で、これらの色素とオニウム塩とが相互作用しやすくなり、色素と重合開始剤との局在化によって光熱変換効率が向上し、重合開始剤の分解効率が高まって一層の感度向上が図れるため、赤外線吸収剤との併用において本発明の効果が著しいといえる。

### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の重合性組成物は、(A) 重合性の不飽和基を有する化合物と、(B) 側鎖に下記一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物 (特定ポリマー開始剤) と、を含有することを特徴とする。



一般式 (I) 中、 $\text{Z}^-$  は、 $\text{COCOO}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、 $\text{SO}_3^-$ 、または、 $\text{SO}_2-\text{N}-\text{R}$  を表し、ここで R は 1 価の有機基を表す。 $\text{M}^+$  は、オニウムカチオンを表す。

以下、本発明の重合性組成物の構成成分について、順次説明する。

## 【0014】

〔(B) 側鎖に一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物〕

本発明の重合性組成物に含有される特定ポリマー開始剤は、側鎖に下記一般式 (I) で表される構造を有する高分子化合物である。



ここで、一般式 (I) 中、 $Z^-$  は、 $COCOO^-$ 、 $COO^-$ 、 $SO_3^-$ 、または、 $SO_2-N^--R$  を表し、ここで  $R$  は 1 価の有機基を表す。1 価の有機基としては、炭素数 1～6 のアルキル基、カルボキシ基、エステル基、エーテル基、アルコキシ基、チオエーテル基、カルボニル基、アリアル基が挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、プロピル基、エステル基、カルボキシ基が好ましく挙げられる。これら 1 価の有機基はさらに水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、チオエーテル基、カルボキシ基から選択される置換基を有していてもよい。

$M^+$  は、オニウムカチオンを表す。具体的には、スルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アジニウム、ホスホニウム、アンモニウムなどから選択されるカチオンである。

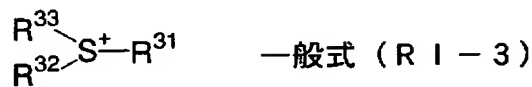
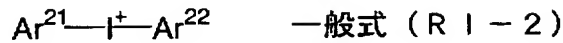
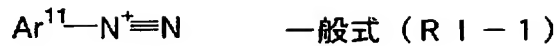
ここでアジニウムとは、その構造内に窒素原子を含む六員環であるアジン環を有するもので、ピリジニウム、ジアジニウム、トリアジニウムを含む。アジニウムはアジン環と縮合した 1 個以上の芳香族環を含むもので、例えば、キノリニウム、イソキノリニウム、ベンゾアジニウム、ナフトアジニウムなどを包含する。具体的には、例えば、USP 4, 743, 528 号、特開昭 63-138345 号、同 63-142345 号、同 63-142346 号、特公昭 46-42363 号に記載されるものが挙げられ、1-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-アルコキシピリジニウム塩類などを形成する対カチオンが例示される。

## 【0015】

また、本発明における好ましいオニウムカチオンとしては、下記一般式 (RI-1) ～ (RI-3) で表されるジアゾニウムイオン、ヨードニウムイオン、スルホニウムイオンが挙げられる。

【0016】

【化3】



【0017】

式 (R I - 1) 中、 $\text{Ar}^{11}$ は、置換基を1～6有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数1～12個のアルキル基、炭素原子数1～12個のアルケニル基、炭素原子数1～12個のアルキニル基、炭素原子数6～12個のアリール基、炭素原子数1～12個のアルコキシ基、炭素原子数6～12個のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1～12個のアルキルアミノ基、炭素原子数1～12個のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素原子数12個以下のチオアルキル基、炭素原子数12個以下のチオアリール基が挙げられる。

【0018】

式 (R I - 2) 中、 $\text{Ar}^{21}$ と $\text{Ar}^{22}$ は、それぞれ独立に、置換基を1～6有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、炭素原子数1～12個のアルキル基、炭素原子数1～12個のアルケニル基、炭素原子数1～12個のアルキニル基、炭素原子数6～12個のアリール基、炭素原子数1～12個のアルコキシ基、炭素原子数6～12個のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1～12個

のアルキルアミノ基、炭素原子数 1 ～ 12 個のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素原子数 12 個以下のチオアルキル基、炭素原子数 12 個以下のチオアリール基が挙げられる。

#### 【0019】

式 (R I-3) 中、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>及びR<sup>33</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を 1 ～ 6 有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、反応性、安定性の面からアリール基であることが好ましい。導入可能な好ましい置換基としては、炭素原子数 1 ～ 12 個のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 12 個のアルケニル基、炭素原子数 1 ～ 12 個のアルキニル基、炭素原子数 6 ～ 12 個のアリール基、炭素原子数 1 ～ 12 個のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 12 個のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 12 個のアルキルアミノ基、炭素原子数 1 ～ 12 個のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素原子数 12 個以下のチオアルキル基、炭素原子数 12 個以下のチオアリール基、水酸基が挙げられる。

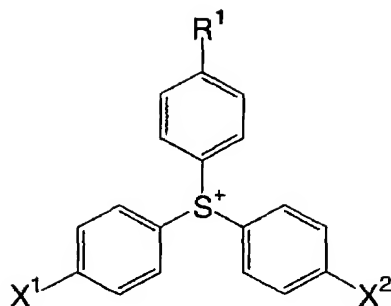
反応性の面から、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>及びR<sup>33</sup>は、いずれもアリール基で、これらのうち少なくとも 1 つはハメットの置換基定数 ( $\sigma$ ) が 0 より大きい置換基を有することが好ましい。

#### 【0020】

前記オニウムの中なかでも、反応性と安定性のバランスから下記一般式で表されるスルホニウムカチオンが最も好ましい。下記式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数 1 ～ 8 のアルキル基を表し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。

#### 【0021】

## 【化 4】



## 【0022】

このような構造をポリマーに連結する場合、Z-がポリマーに連結されていることが好ましく、主鎖となるポリマーには特に制限はなく、ウレタンポリマー、アミドポリマー、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、スチレンポリマー、ブチラールポリマー、ノボラック樹脂等いずれのポリマーでも良い。

これらのポリマー主鎖を構成する構造単位の少なくとも一部に前記一般式 (I) で表される側鎖構造を有するものが存在すればよい。

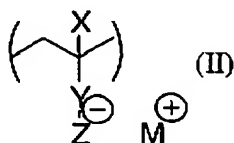
本発明の特定ポリマー開始剤は、前記一般式 (I) で表される側鎖構造を有しない構造単位を有していてもよいが、色素との相互作用形成の観点からは、一般式 (I) で表される側鎖構造を有する構造単位が少なくとも 50 モル%以上であることが好ましい。

## 【0023】

本発明の特定ポリマー開始剤を構成する前記一般式 (I) で表される側鎖構造を有する構造単位のなかでも、反応性、耐刷性の観点から、下記一般式 (II) で表される構造単位が好ましい。

## 【0024】

## 【化 5】



## 【0025】

一般式 (II) 中、Xは、水素原子、一価の有機基、水酸基、ウレタン基、ウレア基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、スルホニル基、又は、スルホネート基を表す。Xが一価の有機基を表すとき、好ましくは、炭素数1～6のアルキル基、カルボキシ基、エステル基、エーテル基、アルコキシ基、チオエーテル基、カルボニル基、アリール基である。なかでも、Xとしては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、エステル基、カルボキシ基が好ましく挙げられる。一価の有機基はさらに水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、チオエーテル基、カルボキシ基から選択される置換基を有していてもよい。

Yは2価の有機連結基を表し、nは0又は1である。nが0の場合、この側鎖構造であるZ<sup>-</sup>は単結合でポリマー主鎖に連結することになる。Yとしては、例えば、エーテル基、炭素数1～14のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などが挙げられ、これらの有機連結基は、さらに、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホネート基、アミド基、スルホニル基、カルボニル基、カルボキシ基、チオエーテル基、水酸基、ウレタン基、ウレア基、エステル基、ハロゲン原子、アミノ基又はこれらを2～5組み合わせた置換基で置換されていてもよい。

## 【0026】

Z<sup>-</sup>は、COCOO<sup>-</sup>、COO<sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、または、SO<sub>2</sub>-N<sup>-</sup>-Rを表し、ここでRは1価の有機基を表すが、この1価の有機基は、前記Xにおける1価の有機基と同義である。反応性と安定性とのバランスの観点からはZ<sup>-</sup>がCOCOO<sup>-</sup>構造であることが好ましい。

M<sup>+</sup>は、オニウムカチオンを表す。具体的には、スルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アジニウム、ホスホニウム、アンモニウムなどから選択されるカチオンである。

## 【0027】

本発明に係る特定ポリマー開始剤は、一般式 (I) で表される側鎖構造を有する構造単位、また、その好ましい例である一般式 (II) で表される構造単位のみで構成されていてもよいが、他のさまざまな公知のモノマーとの共重合体であつ

てもよい。共重合可能なモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、スチレン類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性の構造単位が挙げられる。

#### 【0028】

具体的には、例えば、アルキルアクリレート（該アルキル基の炭素原子数は1～20のものが好ましい）等のアクリル酸エステル類、（具体的には、例えば、ベンジルアクリレート、4-ビフェニルアクリレート、ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、4-t-ブチルフェニルアクリレート、4-クロロフェニルアクリレート、ペンタクロロフェニルアクリレート、4-シアノベンジルアクリレート、シアノメチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソボロニルアクリレート、イソプロピルアクリレート、メチルアクリレート、3, 5-ジメチルアダマンチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、ネオペンチルアクリレート、オクチルアクリレート、フェネチルアクリレート、フェニルアクリレート、プロピルアクリレート、トリルアクリレート、アミルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、プロパギルアクリレートなど）

#### 【0029】

アルキルメタクリレート（該アルキル基の炭素原子は1～20のものが好ましい）等のメタクリル酸エステル類（例えば、ベンジルメタクリレート、4-ビフェニルメタクリレート、ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、4-t-ブチルフェニルメタクリレート、4-クロロフェニルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、4-シアノフェニルメタクリレート、シアノメチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレ-

ト、2-エトキシエチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、3,5-ジメチルアダマンチルメタクリレート、2-ナフチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、フェネチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、プロピルメタクリレート、トリルメタクリレート、アミルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパギルメタクリレートなど

### 【0030】

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド等のアクリルアミド類（例えば、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、モルホリルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-sec-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ナフチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-アリルアクリルアミド、N-プロパギルアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、2-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジプロピルアクリルアミド、N、N-ジイソプロピルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、N、N-ジsec-ブチルアクリルアミド、N、N-ジt-ブチルアクリルアミド、N、N-ジヘキシルアクリルアミド、N、N-ジシクロヘキシルアクリルアミド、N、N-フェニルアクリルアミド、N、N-ジヒドロキシエチルアクリルアミド、N、N-ジアリルアクリルアミド、N、N-ジプロパギルアクリルアミドなど

### 【0031】



メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド等のメタクリルアミド類（例えば、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、モルホルルメタクリルアミド、ピペリジルメタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-sec-ブチルメタクリルアミド、N-t-ブチルメタクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ナフチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-アリルメタクリルアミド、N-プロパギルメタクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、2-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N、N-ジプロピルメタクリルアミド、N、N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N、N-ジブチルメタクリルアミド、N、N-ジ-sec-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジ-t-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジヘキシルメタクリルアミド、N、N-ジシクロヘキシルメタクリルアミド、N、N-フェニルメタクリルアミド、N、N-ジヒドロキシエチルメタクリルアミド、N、N-ジアリルメタクリルアミド、N、N-ジプロパギルメタクリルアミドなど

### 【0032】

スチレン、アルキルスチレン等のスチレン類、（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、アクリロニトリル、

メタクリロニトリル等が挙げられる。

### 【0033】

これら重合性の構造単位のうち、好適に使用されるのは、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、スチレン類であり、特に好適に使用されるのは、ベンジルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、4-*t*-ブチルフェニルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、4-シアノフェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、3, 5-ジメチルアダマンチルメタクリレート、2-ナフチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、

### 【0034】

アクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-イソプロピルアクリルアミド、モルホリルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、*N*-*t*-ブチルアクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-ナフチルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシメチルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチルアクリルアミド、*N*-アリルアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、2-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、*N*、*N*-ジメチルアクリルアミド、*N*、*N*-ジイソプロピルアクリルアミド、*N*、*N*-ジ-*t*-ブチルアクリルアミド、*N*、*N*-ジシクロヘキシルアクリルアミド、*N*、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*、*N*-ジヒドロキシエチルアクリルアミド、*N*、*N*-ジアリルアクリルアミド、

### 【0035】

メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-イソプロピルメタクリルアミド、モルホリルメタクリルアミド、ピペリジルメタクリルアミド、*N*-*t*-ブチルメタクリルアミド、*N*-シクロヘキシルメタクリルアミド、*N*-フェニルメタクリルアミド、*N*-ナフチルメタクリルアミド、*N*-ヒドロキシメチルメタク

リルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-アリルメタクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、2-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N、N-ジ-tert-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジシクロヘキシルメタクリルアミド、N、N-フェニルメタクリルアミド、N、N-ジヒドロキシエチルメタクリルアミド、N、N-ジアリルメタクリルアミド

#### 【0036】

スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレン等である。

#### 【0037】

これらを1種あるいは2種以上用いることができ、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、0～90モル%であり、特に好ましくは、0～50モル%である。50モル%を越えると反応性が低下する傾向がみられる。

#### 【0038】

本発明に係る特定ポリマー開始剤には、平版印刷版原版の記録層として用いた場合の非画像部除去性などの諸性能を向上させるために、酸基を有するラジカル重合性の構造単位を共重合させてもよい。このような酸基としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸、リン酸基、フェノール性水酸基などがあり、特に好ましいものは、カルボン酸、フェノール性水酸基である。カルボン酸を含有するラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、インクロトン酸、マレイン酸、p-カルボキシルスチレンなどがあり、特に好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸、p-カルボキシルスチレンである。

フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物としては、4-ヒドロキシスチレンが挙げられる。

これらを1種あるいは1種以上用いることができ、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、0～50モル%である。また、平版印刷版原版の記録層として用いた場合のアルカリ水現像による画像強度ダメージ抑制という観点から、特に好ましくは0～30モル%である。酸基を有する構造単位の含有量が50モル%を超えるとアルカリ水現像による画像強度ダメージを受けやすくなる。

#### 【0039】

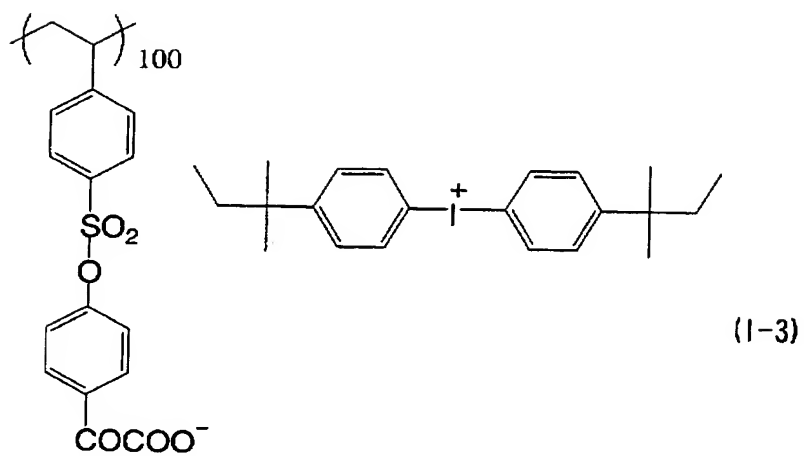
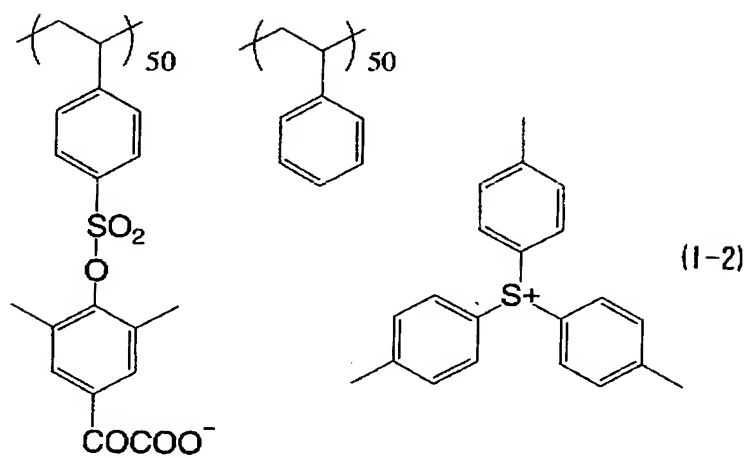
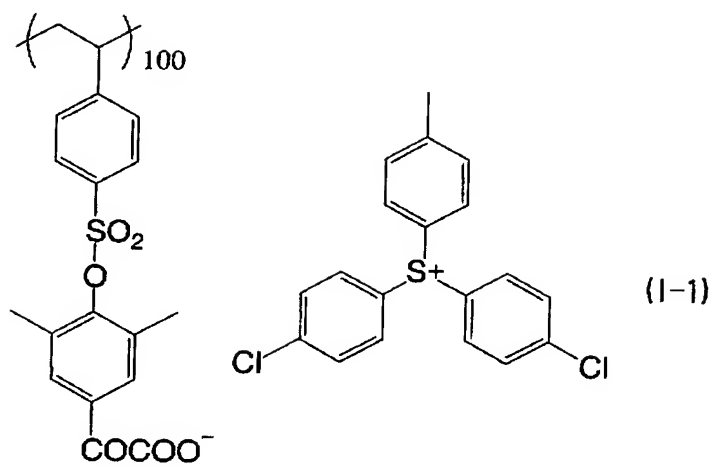
本発明の(B)特定ポリマー開始剤の好ましい重量平均分子量 $M_w$ は、1,000～100,000であり、更に好ましくは3,000～70,000の範囲であり、最も好ましくは4,000～40,000の範囲である。分子量が1,000より低い場合には開始剤の高分子化による耐刷性向上効果が不充分となり、また、分子量が100,000を超える場合には、現像不良を引き起こし易くなる傾向にある。

#### 【0040】

以下、本発明に係る(B)特定ポリマー開始剤の具体例(I-1)～(IV-6)を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各構造単位に記載された数値は重合モル比を表し、100は当該構造単位のみで構成されたホモポリマーであることを意味する。

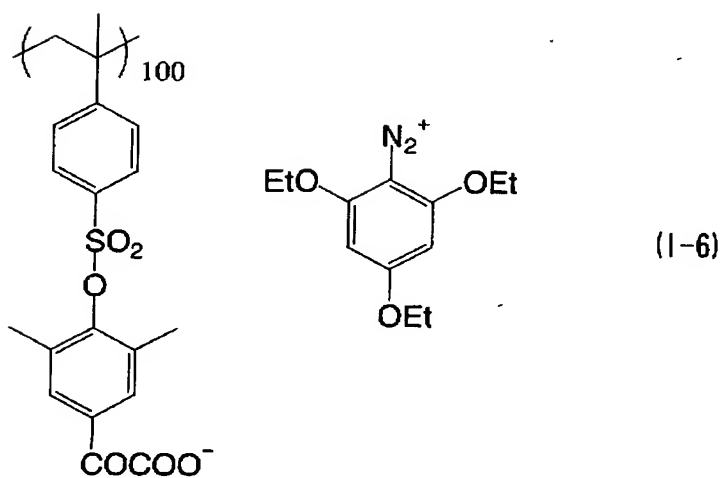
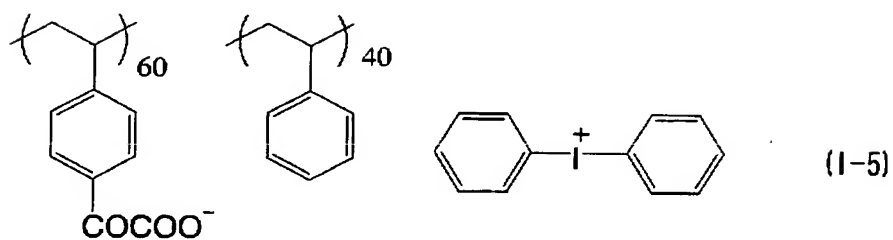
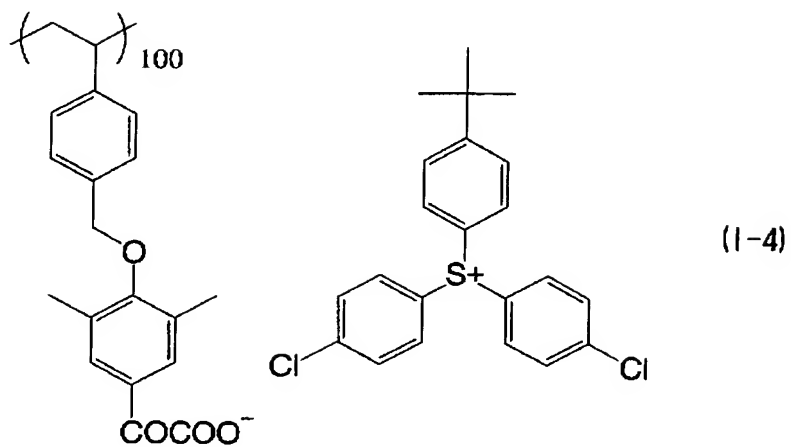
#### 【0041】

【化 6】



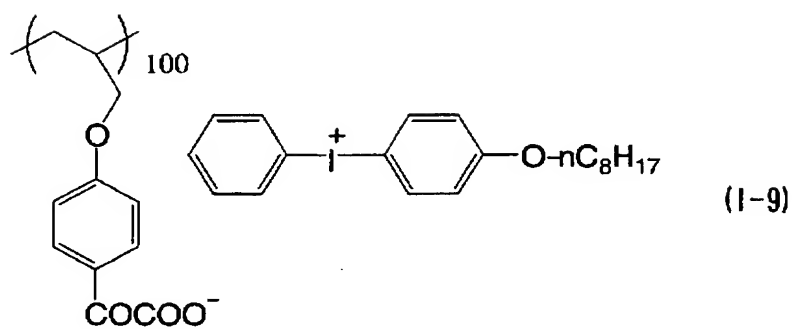
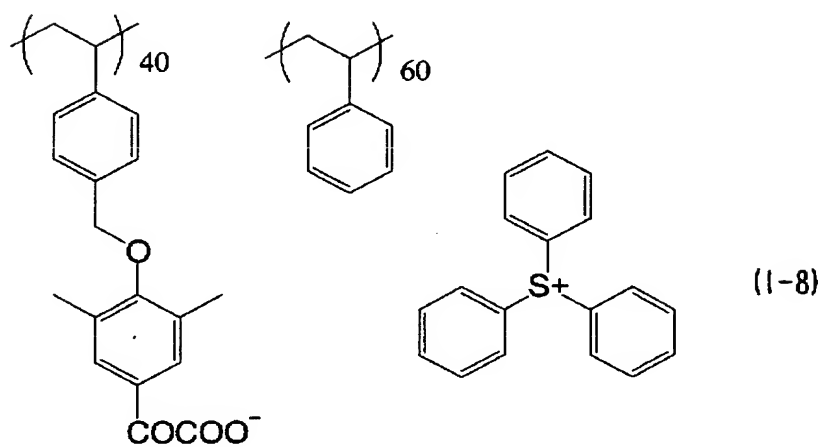
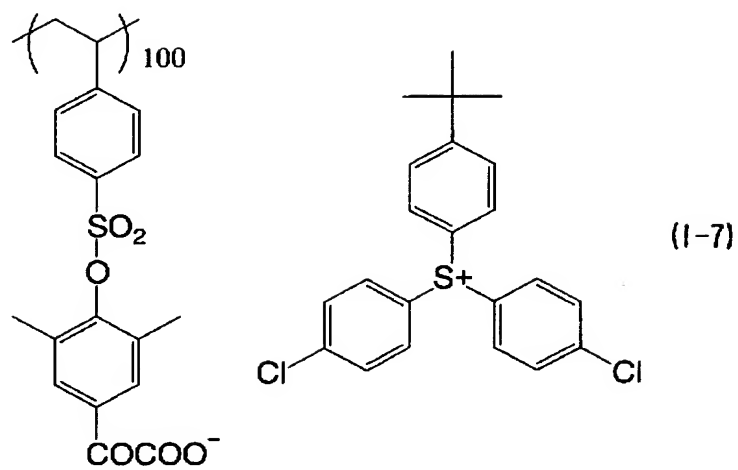
【0042】

【化7】



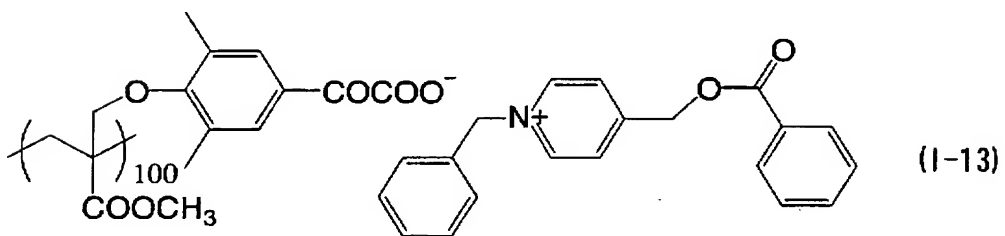
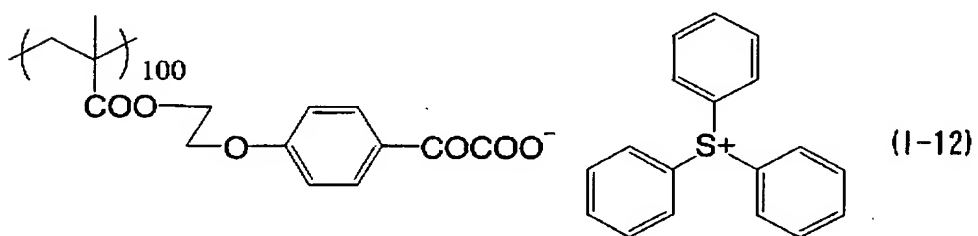
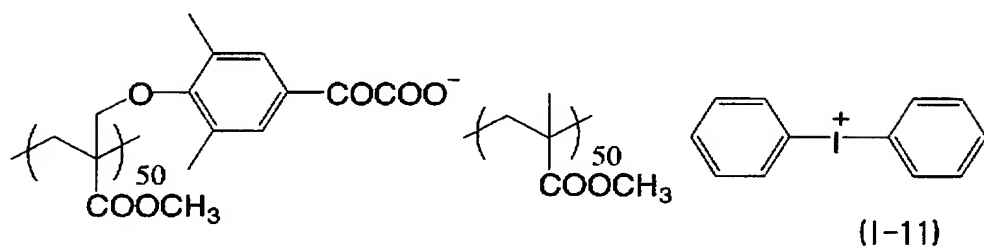
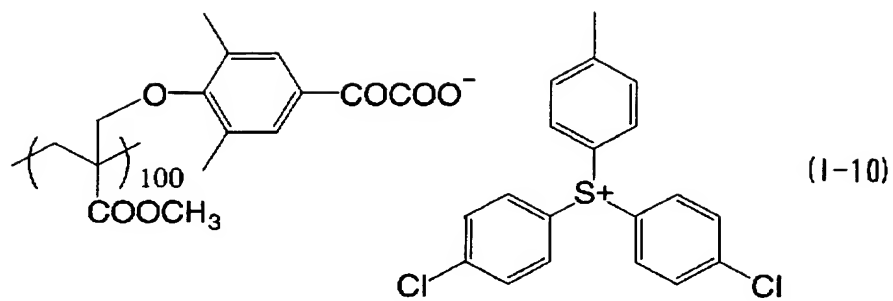
【0043】

【化 8】



【 0 0 4 4 】

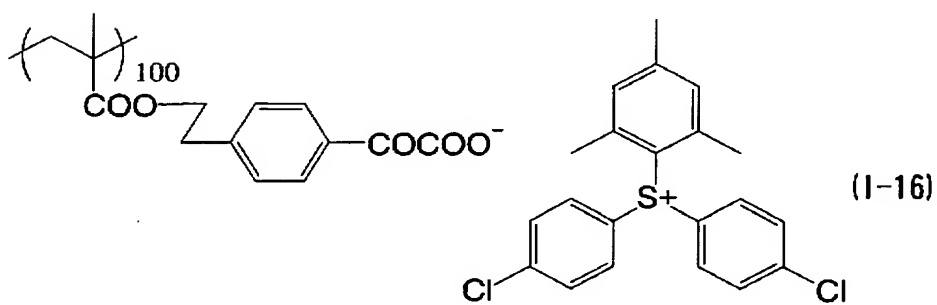
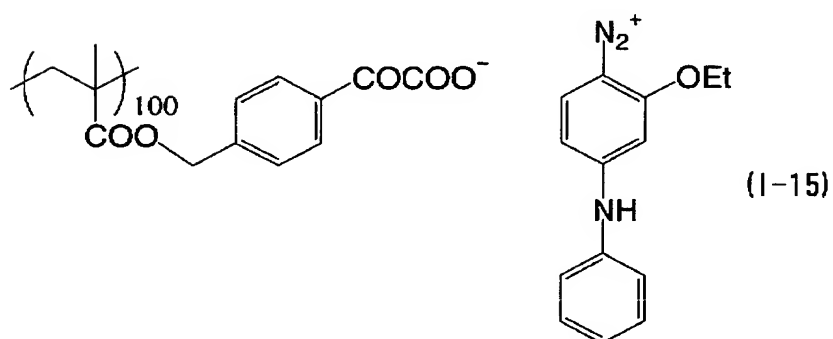
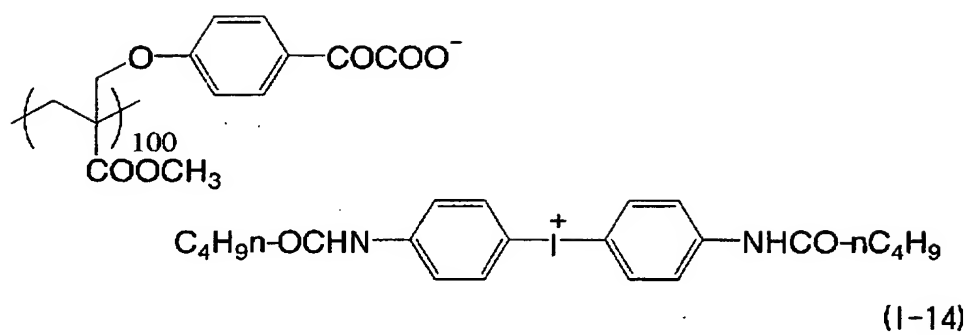
【化9】



【0045】

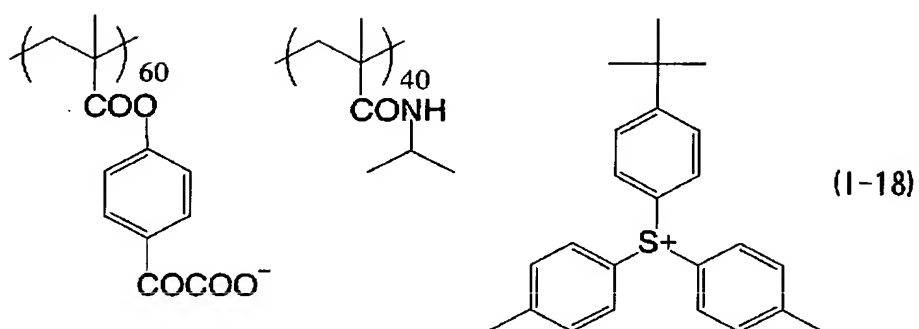
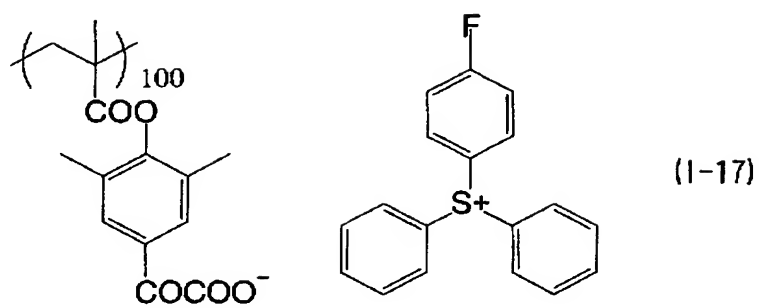


【化10】



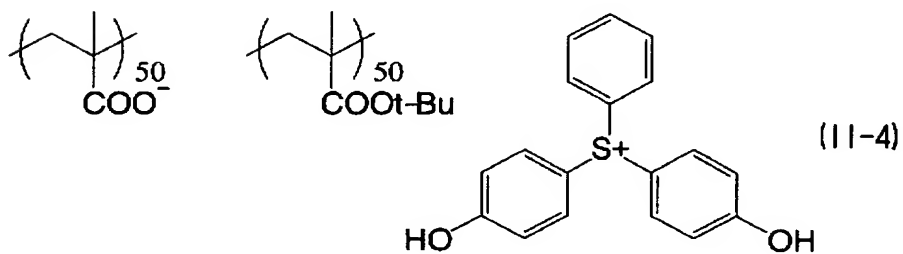
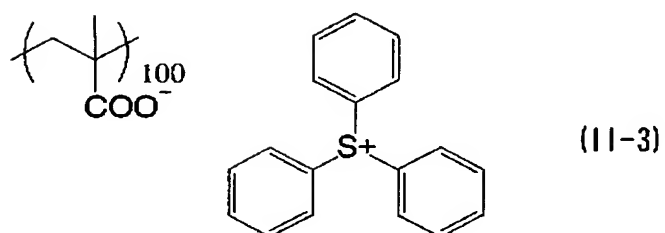
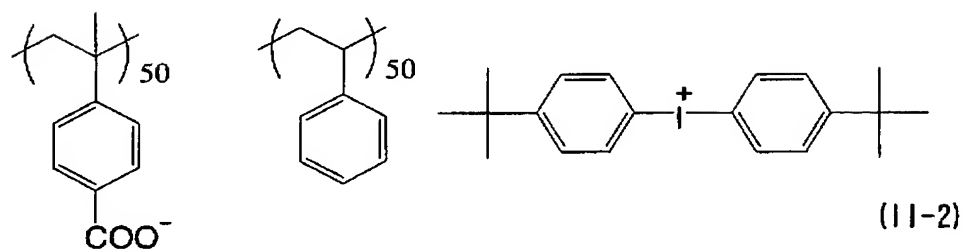
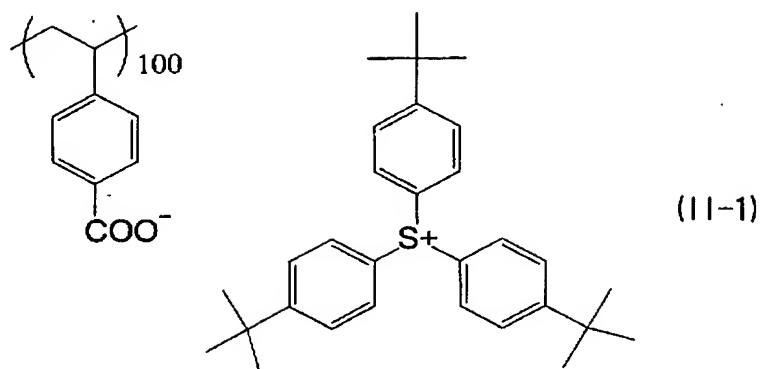
【0046】

【化 11】



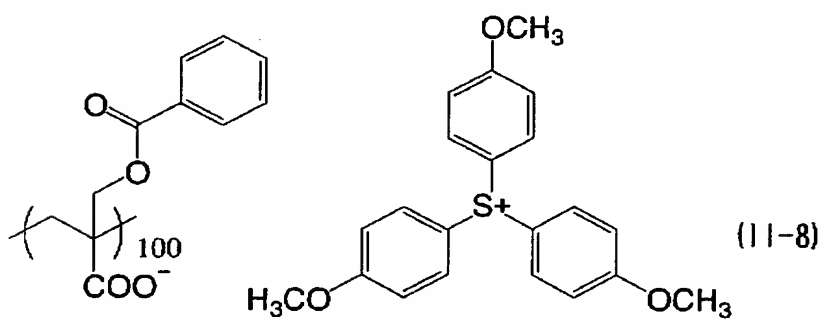
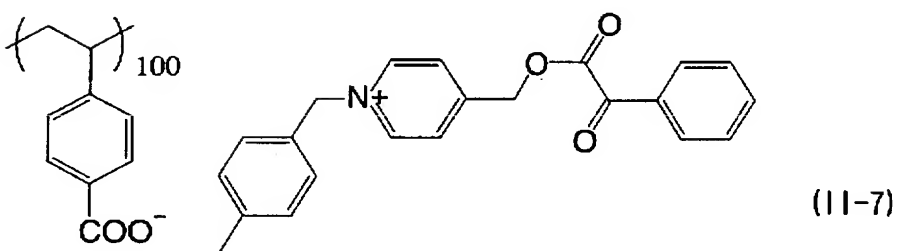
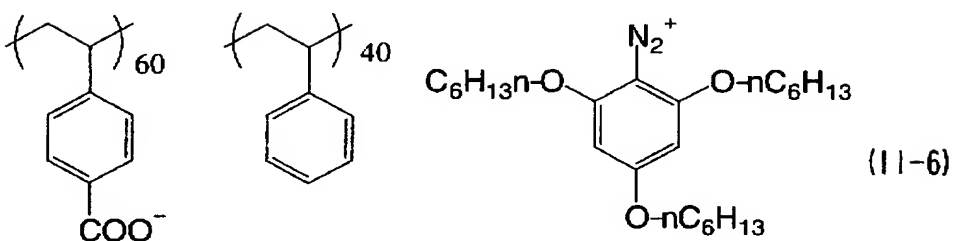
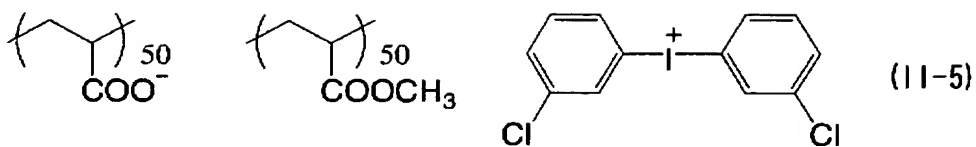
【0047】

【化 1 2】



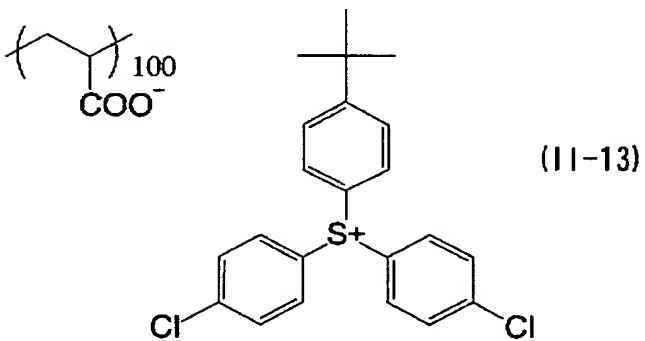
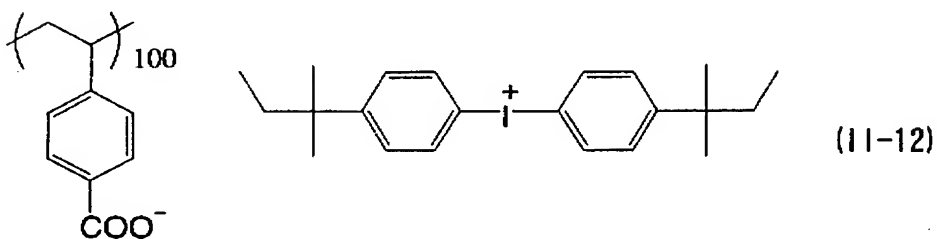
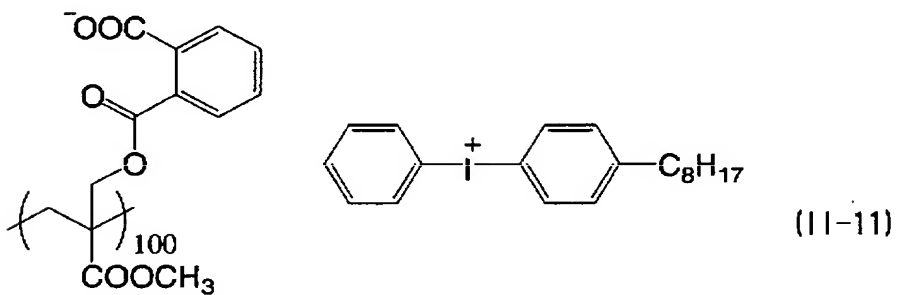
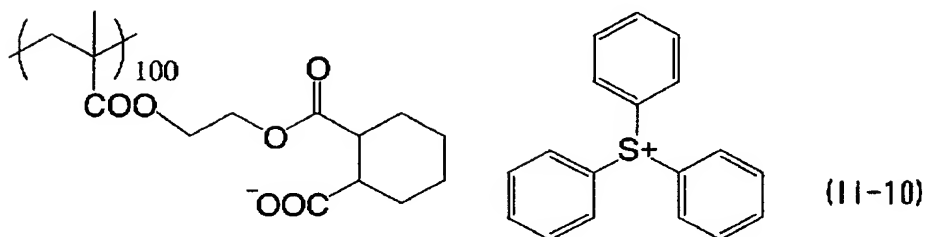
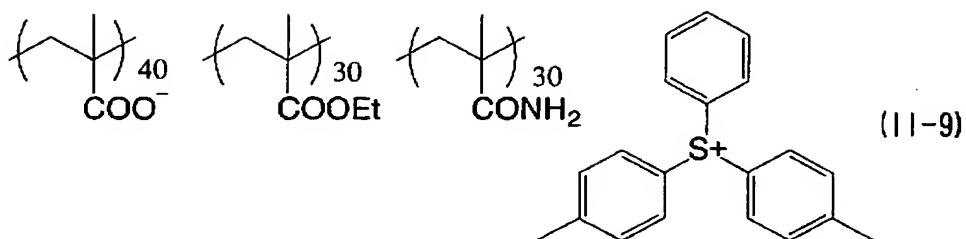
【 0 0 4 8 】

【化 13】



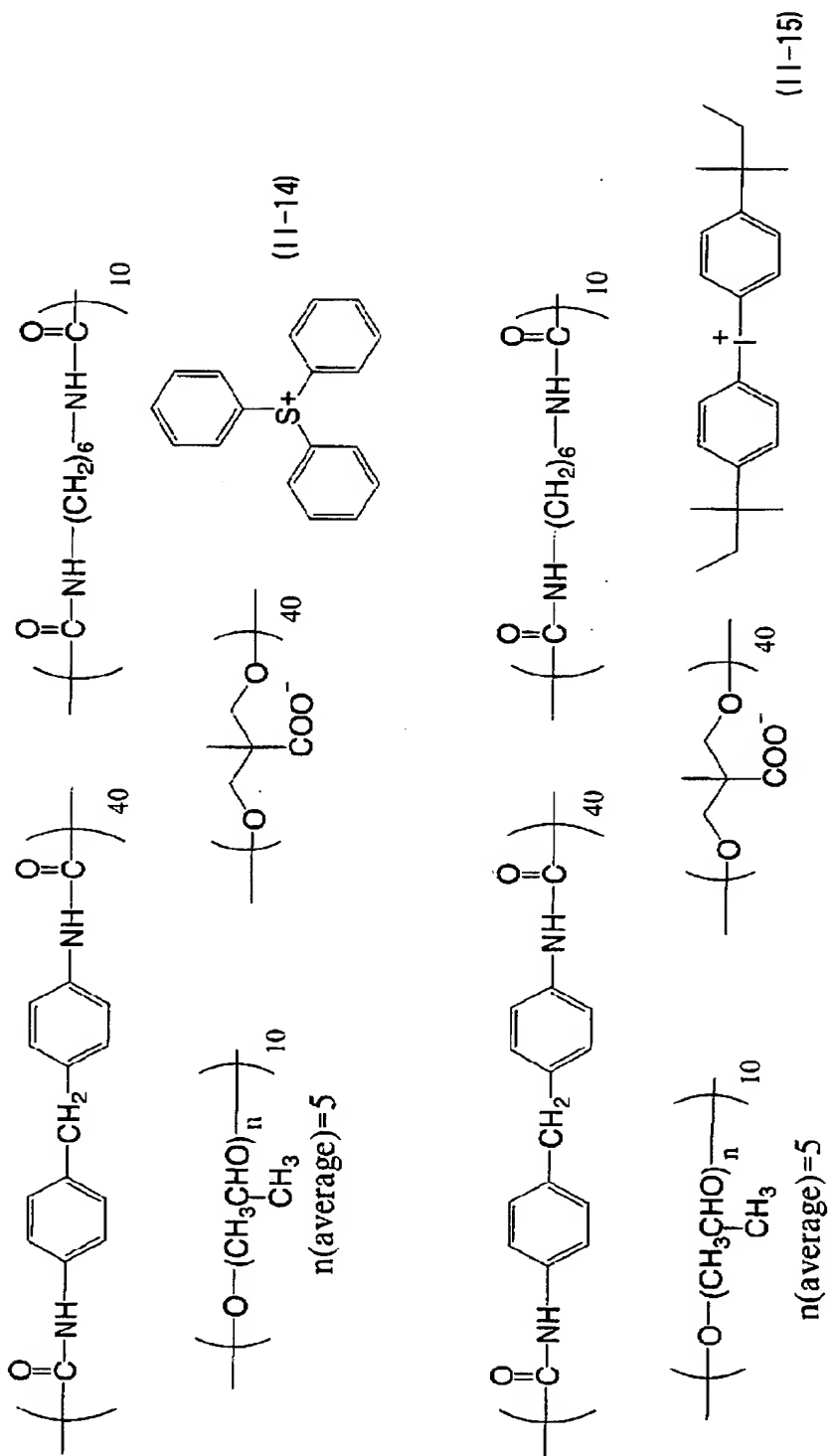
【0049】

## 【化 14】



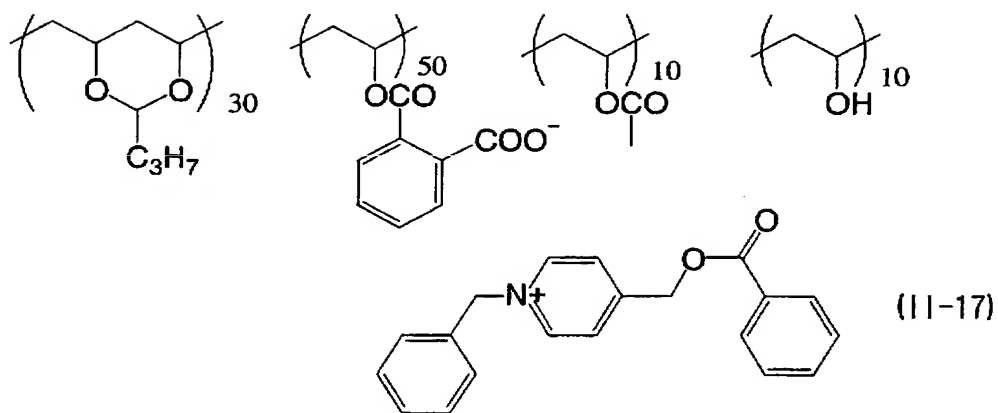
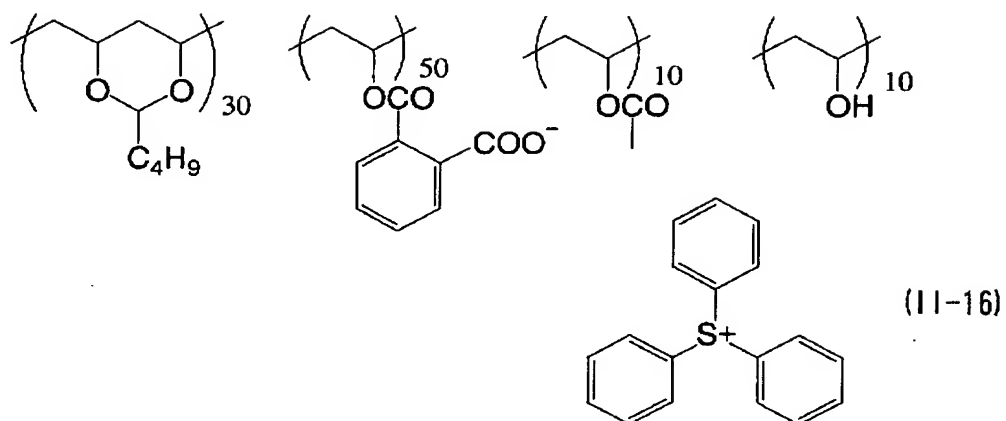
【0050】

【化15】



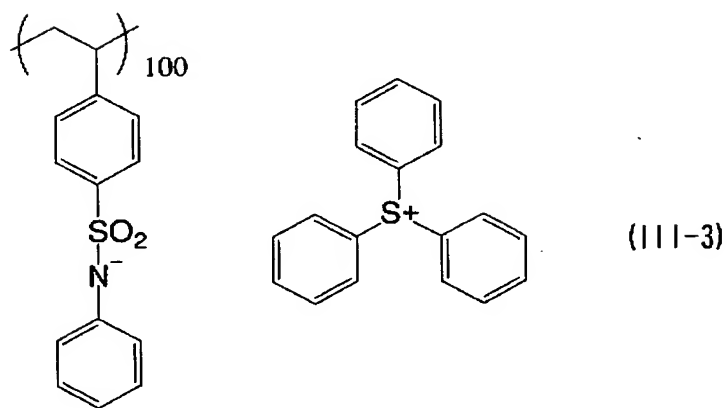
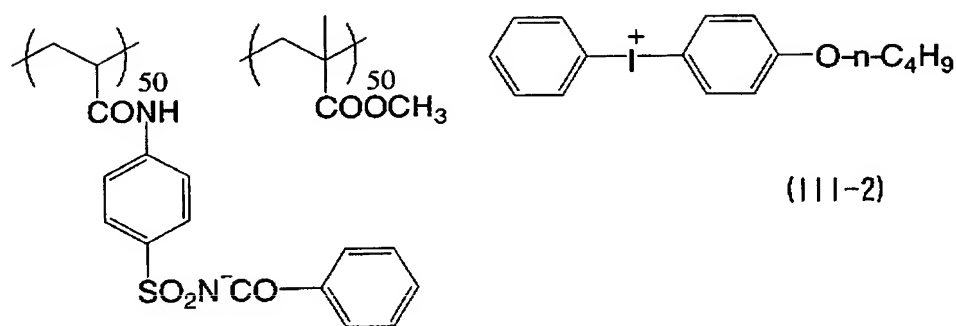
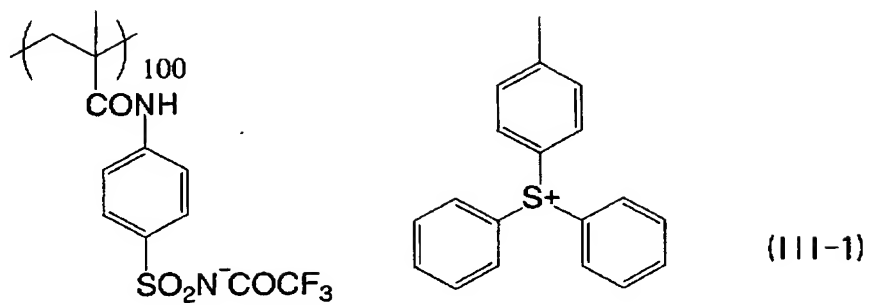
【0051】

【化 16】



【0052】

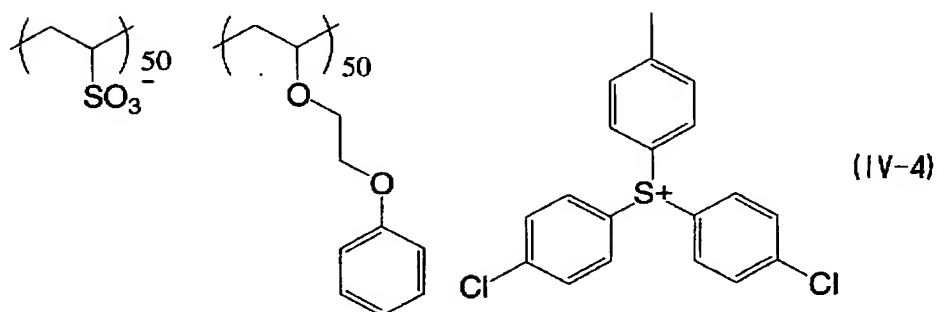
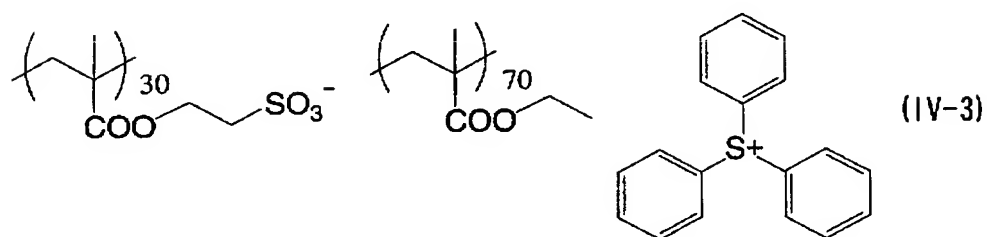
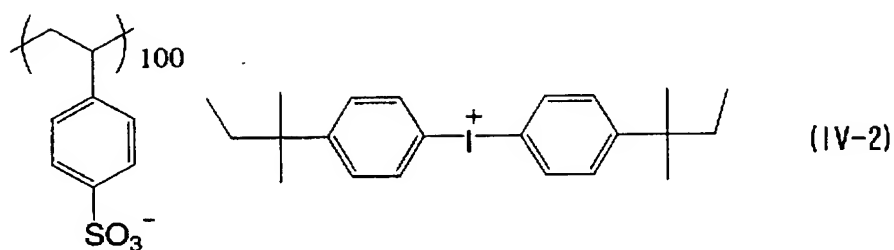
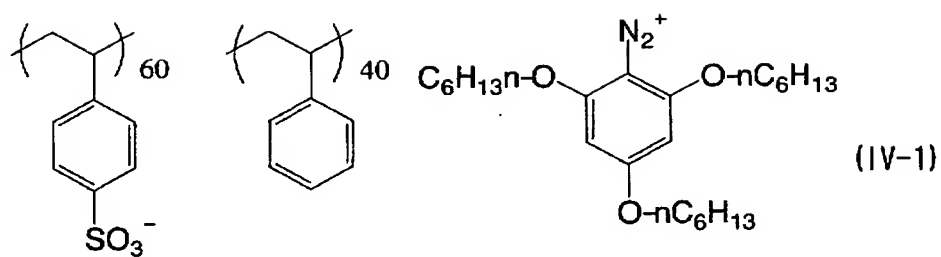
【化 17】



【0053】

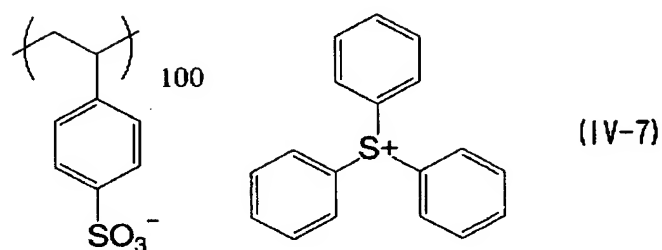
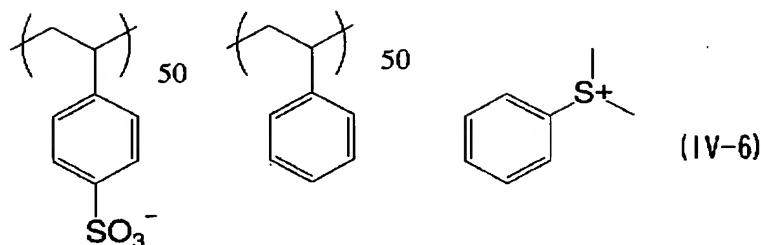
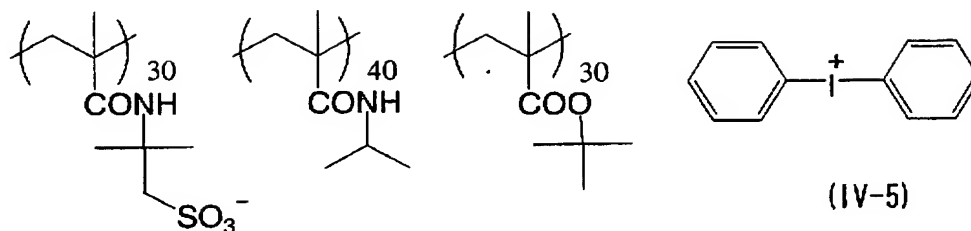


【化18】



【0054】

## 【化19】



## 【0055】

本発明に係る（B）特定ポリマー開始剤は、公知の方法を用いて容易に合成することができる。以下に具体例（I-1）の合成例を挙げる。

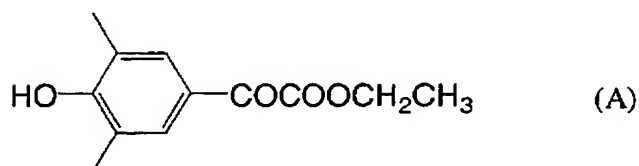
## 〔特定ポリマー開始剤（I-1）の合成〕

室温で塩化アルミニウム 133 g とニトロベンゼン 350 ml を混合し、0～10℃に保つ。0～10℃でクロロギ酸エチル 136.5 g を15分で滴下し、15分攪拌後、2,6-ジメチルフェノール 116.1 g をニトロベンゼン 150 ml に溶解して0～10℃に保ち、30分で滴下する。0～10℃で2時間攪拌後、室温で1時間攪拌する。氷水 2 L に濃塩酸 60 ml を混合し、ここへ反応液を静かに投入する。酢酸エチル 1500 ml で抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮、更にニトロベンゼンを減圧留去することで固体が得られる。

この固体をジイソプロピルエーテル 300 ml でリスラリー、ろ過することにより下記固体 (A) を 149 g 得た (収率: 66.8%)。

【0056】

【化20】

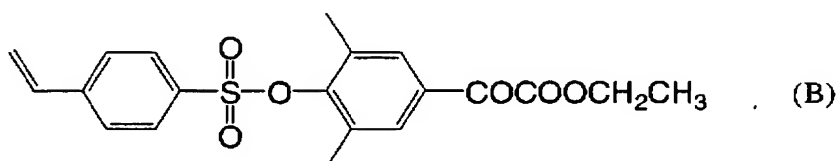


【0057】

上記固体 (A) 111 g をピリジン 80 g に溶解させ、0～10℃に冷却し、p-スチレンスルホニルクロリド 152 g を滴下する。滴下後、0～10℃で2時間、室温で2時間攪拌し、氷水 2 L に濃塩酸 80 ml を混合し、ここへ反応液をアセトン 150 ml で薄め静かに投入すると、固体が析出し、ろ過を行いろ物をメタノール 300 ml でリスラリーすることにより、下記固体 (B) を 151 g 得た (収率: 77.5%)。

【0058】

【化21】



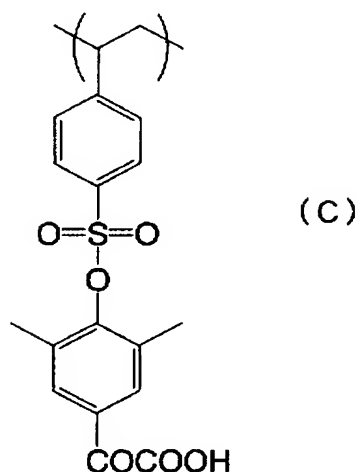
【0059】

上記固体 (B) 31.07 g をメチルエチルケトン 64 g に溶解させ、窒素雰囲気下、70℃で攪拌し、和光純薬製重合開始剤 V-65 を 0.64 g 加え、2時間攪拌し、更に V-65 を 0.32 g 加え、2時間攪拌し、更に V-65 を 0.16 g 加え2時間攪拌する。室温に冷却後、2-プロパノールを5%含むヘキサン溶液 1 kg へ投入することにより、ポリマー体 27 g が得られた。該ポリマー 7 g を DMAc 30 ml、1-メトキシ-2-プロパノール 70 ml に溶解させ、室温で水酸化カリウム 1.02 g の水 70 ml の水溶液を滴下し、2時間攪

拌後、氷水 500 ml 濃塩酸 20 ml の混合溶液へ投入することにより、カルボン酸の個体が析出し、ろ過乾燥することにより、COCOOH ユニットを有するポリマー (C) が得られた。

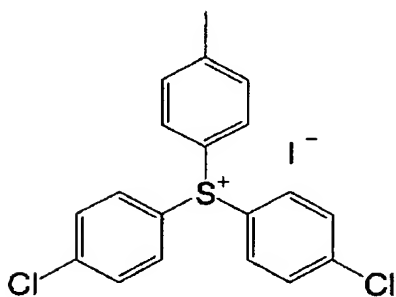
【0060】

【化22】



【0061】

【化23】



【0062】

上記スルホニウム塩 1.42 g をメタノール 50 ml に溶解し、酸化銀 0.72 g を投入し、室温で 4 時間攪拌する。攪拌後、ろ過し、更にろ液を 0.1 μm のフィルターでろ過を行い、ろ液へ上記ポリマー (C) のアセトン 50 ml、メタノール 10 ml の溶液を滴下し、滴下後、濃縮すると半固体が析出する。半固体を酢酸エチル、ジイソプロピルエーテルで洗浄することで特定ポリマー開始剤 (I-1) が得られた。上記特定ポリマー開始剤 (I-1) を東ソー (社) 製 T

SK-GEL  $\alpha$ -カラムにより、分子量を測定したところ、 $M_w = 6300$ であった。

上記と同様の手法、又は公知の酸基含有ポリマーを用いることにより、各種の (B) 特定ポリマー開始剤を合成することが可能である。

#### 【0063】

本発明の重合性組成物全固形物中に含まれる (B) 特定ポリマー開始剤の含有量は 0.5 ~ 50 質量%であることが好ましく、3 ~ 30 質量%であることがさらに好ましく、5 ~ 20 質量%であることが最も好ましい。

#### 【0064】

本発明の重合性組成物には、必要に応じて、本発明の効果を妨げない範囲において公知の重合開始剤であるトリアジン化合物、ボレート化合物、アゾ化合物、過酸化物、ロフィンダイマー、アシルフォスフィン化合物等を添加することができる。これらの化合物は重合性組成物に、前記 (B) 特定ポリマー開始剤に対して 0 ~ 30 質量%、好ましくは 0 ~ 10 質量%の範囲で添加することができる。

#### 【0065】

〔(A) 重合性の不飽和基を有する化合物〕

本発明の重合性組成物には、上述の (B) 特定ポリマー開始剤より発生したラジカルを開始剤として重合反応を生起する重合性の不飽和基を有する化合物（以下、適宜、重合性化合物と称する）を含有する。

本発明に使用される重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であることが好ましく、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、より好ましくは 2 個以上有する化合物から選ばれることが好ましい。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち 2 量体、3 量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものを包含する。

#### 【0066】

モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリ

ル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など) や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアナート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

#### 【0067】

また、イソシアナート基や、エポキシ基、等の親電子性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、ハロゲン基や、トシルオキシ基、等の脱離性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

#### 【0068】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ (アクリロイルオキシプロピル) エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ (アクリロイル

オキシエチル) イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

#### 【0069】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサングリオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

#### 【0070】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

#### 【0071】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

#### 【0072】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレン

グリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

#### 【0073】

その他のエステル例として、例えば、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

#### 【0074】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげることができる。

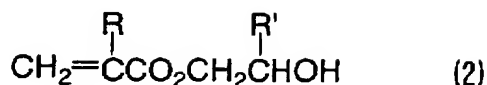
#### 【0075】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(2)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

#### 【0076】



## 【化 2 4】



## 【0 0 7 7】

一般式 (2) 中、R 及び R' は、それぞれ独立に H 原子又は C H<sub>3</sub>を示す。

また、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 号、特公平 2 - 3 2 2 9 3 号、特公平 2 - 1 6 7 6 5 号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭 5 8 - 4 9 8 6 0 号、特公昭 5 6 - 1 7 6 5 4 号、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 7、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 8 号の各公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

## 【0 0 7 8】

更に、特開昭 6 3 - 2 7 7 6 5 3 号、特開昭 6 3 - 2 6 0 9 0 9 号、特開平 1 - 1 0 5 2 3 8 号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に硬化反応速度に優れた感熱性組成物を得ることができる。

## 【0 0 7 9】

その他の例としては、特開昭 4 8 - 6 4 1 8 3 号、特公昭 4 9 - 4 3 1 9 1 号、特公昭 5 2 - 3 0 4 9 0 号の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭 4 6 - 4 3 9 4 6 号、特公平 1 - 4 0 3 3 7 号、特公平 1 - 4 0 3 3 6 号の各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平 2 - 2 5 4 9 3 号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭 6 1 - 2 2 0 4 8 号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌 v o l . 2 0、N o . 7、3 0 0 ~ 3 0 8 ページ (1 9 8 4 年) に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

## 【0 0 8 0】

これらの、重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な感材の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、特に反応性の面から、アクリレートユニットを3官能以上有するものが最も好ましい。更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感光性と、強度を両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感光スピードや、膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。

#### 【0081】

重合性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

本発明に係る重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましくない相分離が生じたり、組成物の粘着性による製造工程上の問題（例えば、感材成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、平版印刷版原版とした場合、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、本発明の重合性組成物における（A）成分は、これを平版印刷版原版の記録層に用いる場合も同様に、全固形分中、20～70質量%が好ましく、25～50質量%がより好ましい。

#### 【0082】

また、本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の記録層に用いる場合、記録層中の他の成分（例えば、前記（B）特定ポリマー開始剤、後述する着色剤、バインダーポリマー等）との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることもある。

#### 【0083】

〔（C）700～1200nmに極大吸収波長を有する化合物〕

本発明の重合性組成物には、硬化性向上の観点から、700～1200 nmに極大吸収波長を有する化合物（以下、適宜、赤外線吸収剤と称する）を含有することが好ましい。本発明に用いられる赤外線吸収剤としては、入手容易な高出力レーザへの適合性の観点から、波長700～1200 nmに吸収極大を有する赤外線吸収染料または顔料を用いることが好ましく、これらの添加により、平版印刷版原版の記録層として用いた場合に、赤外線レーザによる画像形成に好適に使用することができる。

#### 【0084】

このような赤外線吸収染料としては、市販の染料、及び、例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキソノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

#### 【0085】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等の各公報に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等の各公報に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等の各公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許434, 875号明細書に記載のシアニン染料等を挙げることができる。

#### 【0086】

また、米国特許第5, 156, 938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号明細書記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特

許第4, 327, 169号明細書) 記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

### 【0087】

また、染料として好ましい別の例として、米国特許第4, 756, 993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

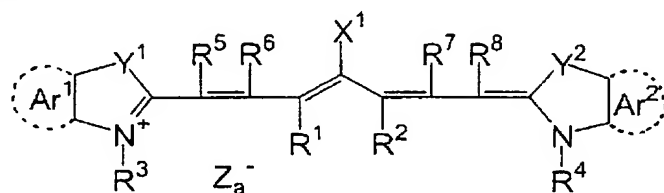
### 【0088】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。更に、下記一般式(a)～一般式(e)で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式(a)で示されるシアニン色素は、本発明における記録層中で使用した場合に、高い重合活性を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

### 【0089】

#### 【化25】

#### 一般式(a)



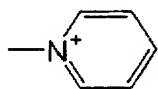
### 【0090】

一般式(a)中、 $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NAr_2$ 、 $X^2-L^1$ 又は以下に示す基を表す。ここで、 $Ar$ は、炭素原子数6～18の芳香族炭化水素基

を示し、かかる芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、アミド基、エステル基、アルコキシ基、アミノ基で置換されていてもよい。また、 $X^2$ は酸素原子又は、硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Se を示す。

【0091】

【化 26】



【0092】

$R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、 $R^1$ 及び $R^2$ は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 $R^1$ と $R^2$ とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0093】

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。 $Y^1$ 、 $Y^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 $Za^-$ は

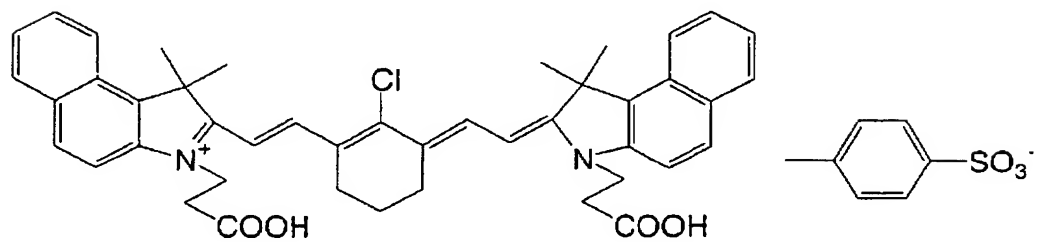
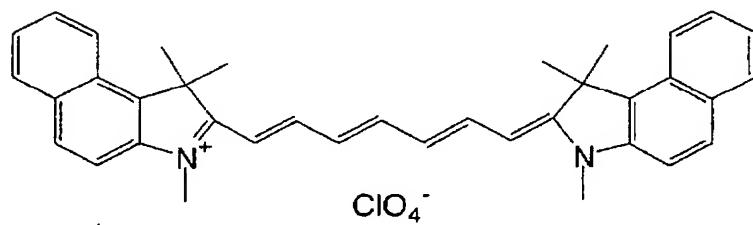
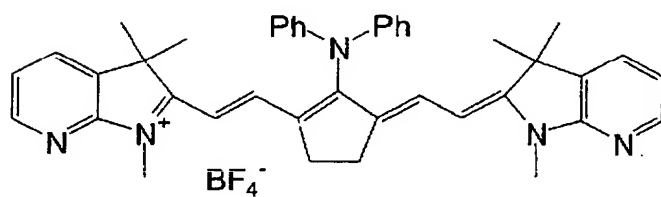
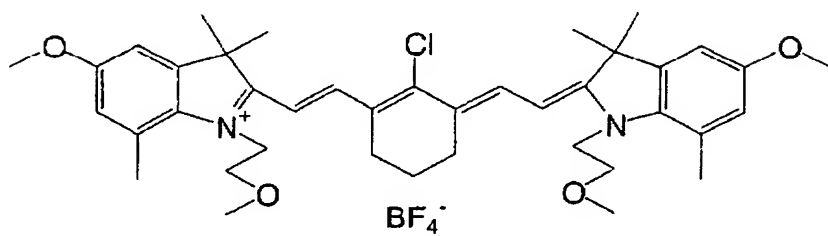
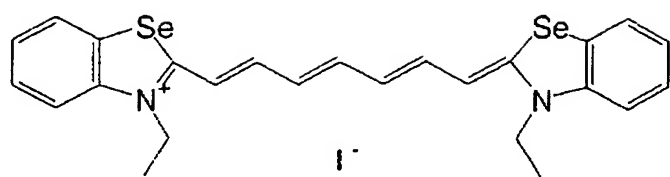
、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 $Z a^-$ は必要ない。好ましい $Z a^-$ は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

**【0094】**

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特開 2001-133969 公報の段落番号 [0017] ~ [0019]、特開 2002-40638 公報の段落番号 [0012] ~ [0038]、特開 2002-23360 公報の段落番号 [0012] ~ [0023] に記載されたものを挙げることができる。

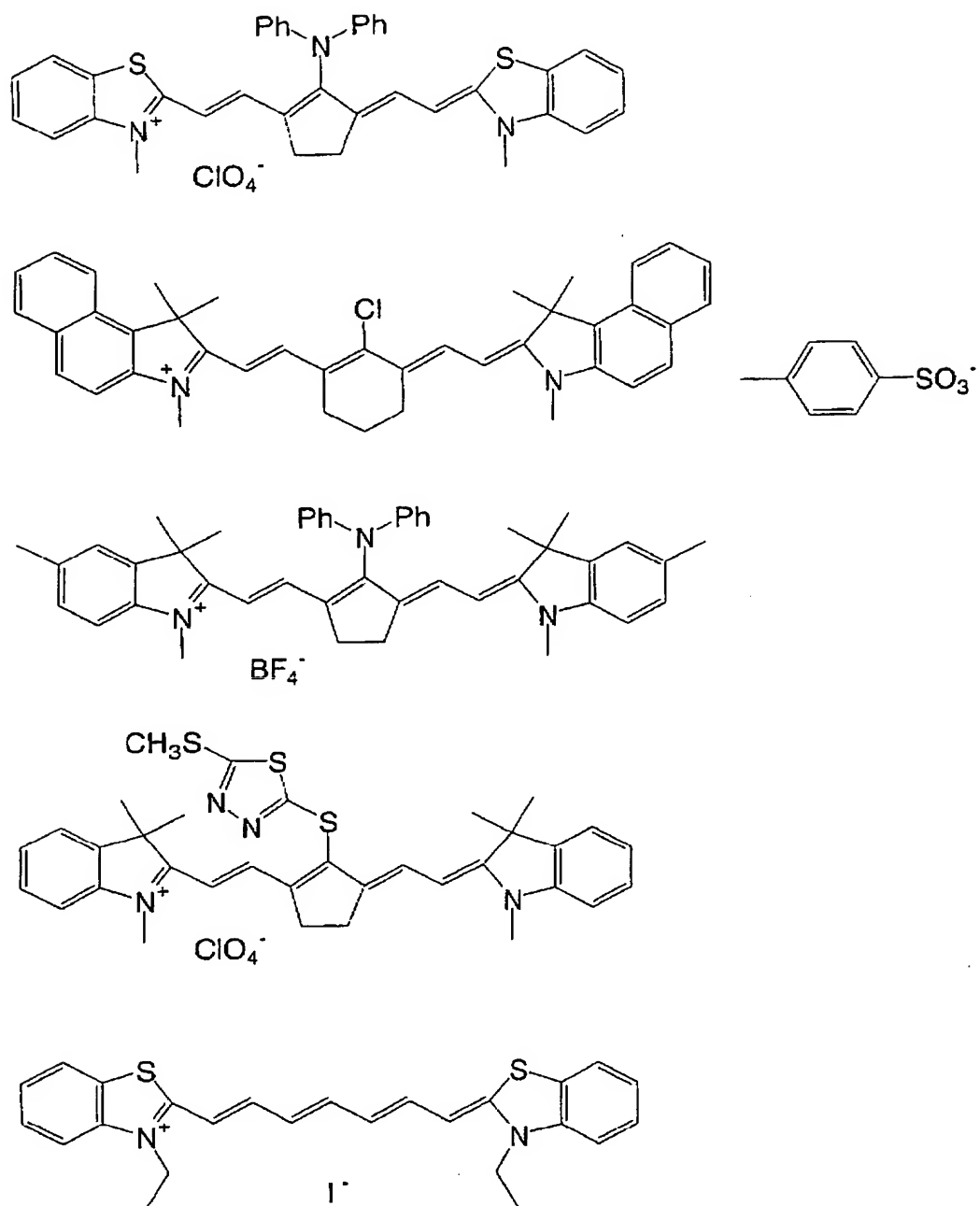
**【0095】**

【化 27】



【0096】

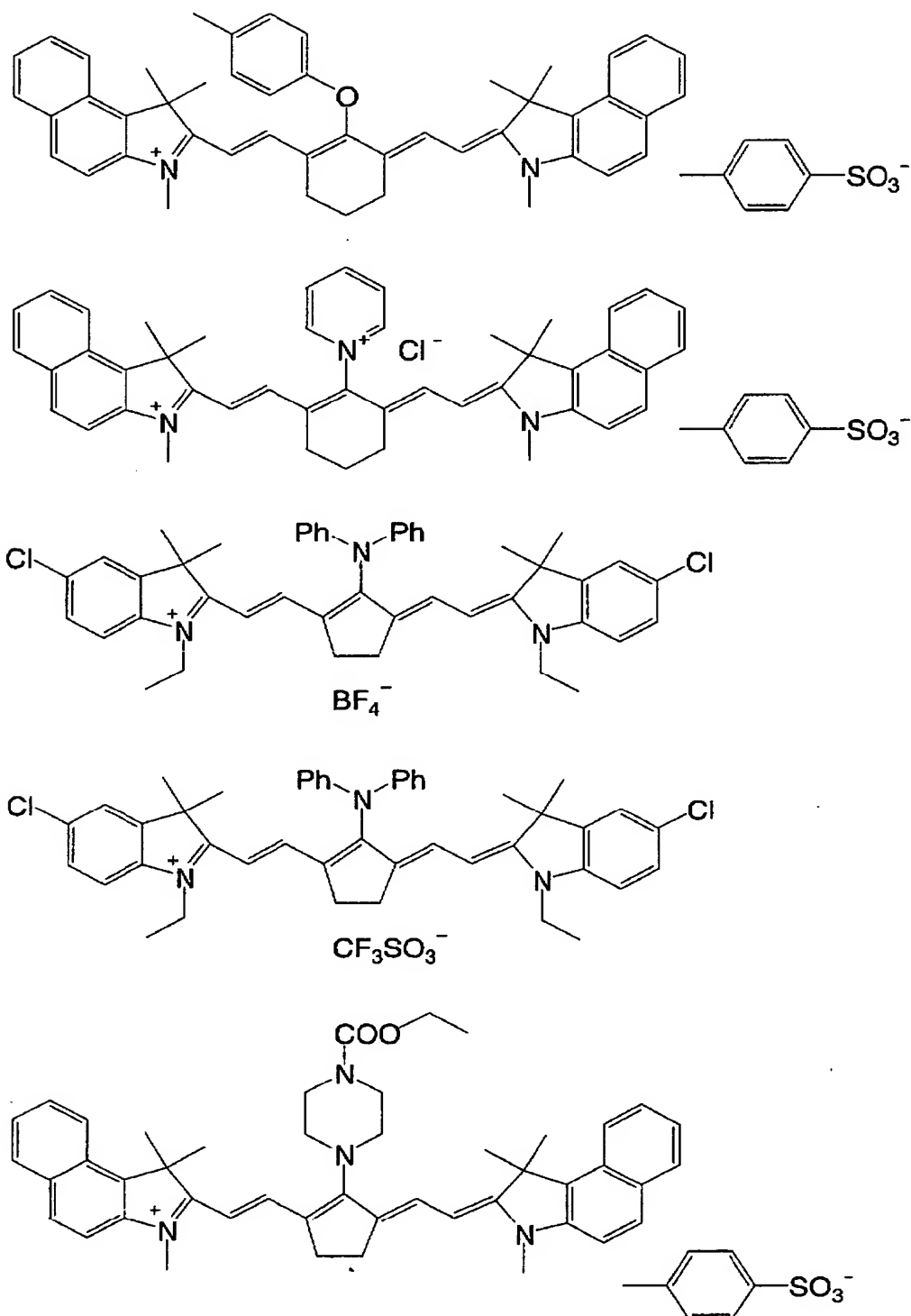
## 【化 28】



## 【0097】



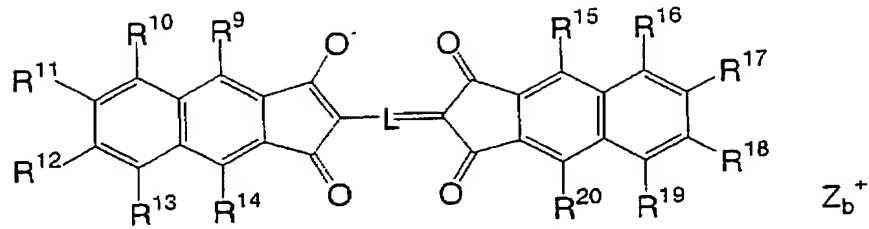
【化 29】



【0098】

## 【化 30】

## 一般式 (b)



## 【0099】

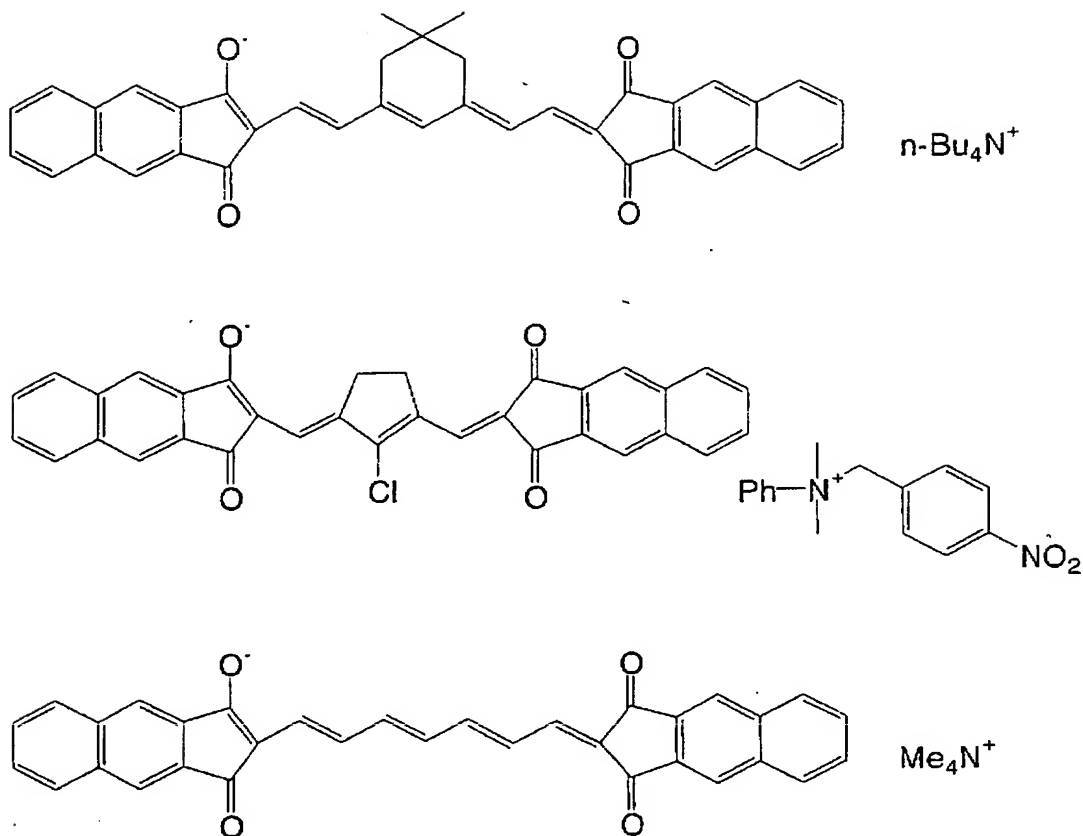
一般式 (b) 中、L は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Z<sub>b</sub><sup>+</sup> は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン (Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>) などが挙げられる。R<sup>9</sup>~R<sup>14</sup> 及び R<sup>15</sup>~R<sup>20</sup> は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを 2 つ若しくは 3 つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数 7 のメチン鎖を表すもの、及び、R<sup>9</sup>~R<sup>14</sup> 及び R<sup>15</sup>~R<sup>20</sup> がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

## 【0100】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

## 【0101】

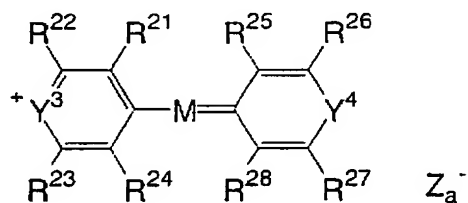
## 【化 3 1】



## 【0102】

## 【化 3 2】

## 一般式 (c)



## 【0103】

一般式 (c) 中、 $\text{Y}^3$  及び  $\text{Y}^4$  は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。 $\text{M}$  は、共役炭素数 5 以上のメチン鎖を表す。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$  及び  $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{28}$  は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル

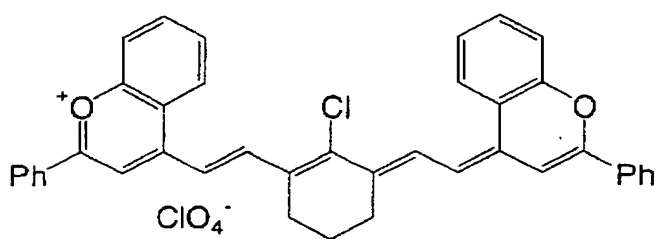
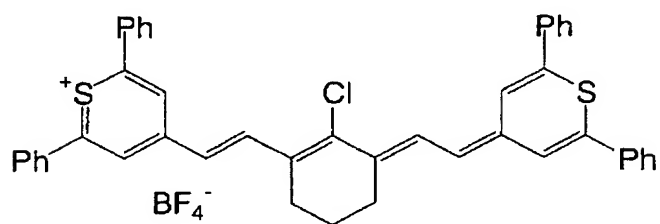
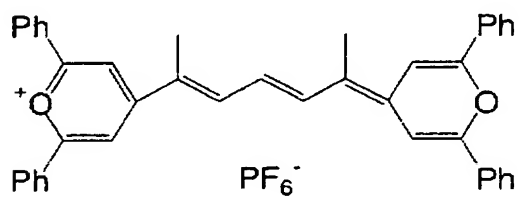
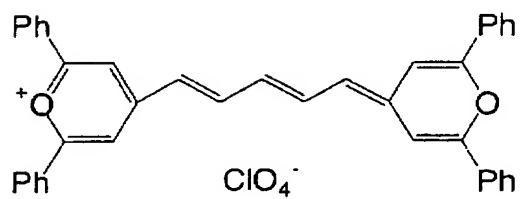
基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中  $Z a^-$  は対アニオンを表し、前記一般式 (a) における  $Z a^-$  と同義である。

**【 0 1 0 4 】**

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (c) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

**【 0 1 0 5 】**

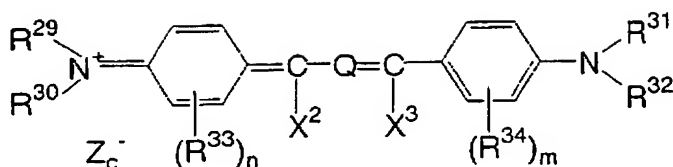
【化 3 3】



【0106】

## 【化 3 4】

## 一般式 (d)



## 【0107】

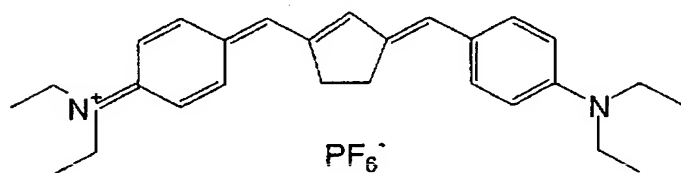
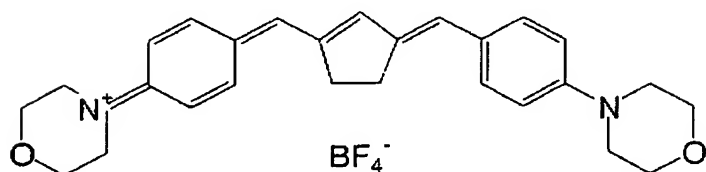
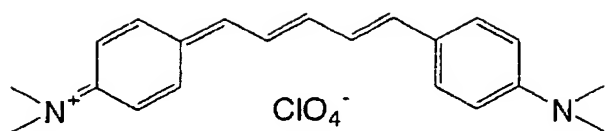
一般式 (d) 中、 $R^{29}$ ないし $R^{31}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 $R^{33}$ 及び $R^{34}$ は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。 $n$ 及び $m$ は各々独立に0ないし4の整数を示す。 $R^{29}$ と $R^{30}$ 、又は $R^{31}$ と $R^{32}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また $R^{29}$ 及び／又は $R^{30}$ は $R^{33}$ と、また $R^{31}$ 及び／又は $R^{32}$ は $R^{34}$ と結合して環を形成してもよく、更に、 $R^{33}$ 或いは $R^{34}$ が複数存在する場合に、 $R^{33}$ 同士あるいは $R^{34}$ 同士は互いに結合して環を形成してもよい。 $X^2$ 及び $X^3$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、 $X^2$ 及び $X^3$ の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。 $Q$ は置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 $Zc^-$ は対アニオンを示し、前記一般式 (a) における $Za^-$ と同義である。

## 【0108】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

## 【0109】

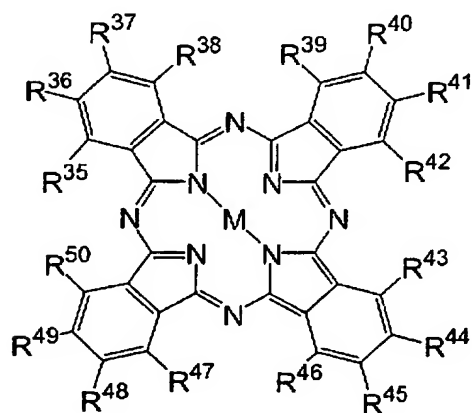
## 【化 3 5】



## 【0110】

## 【化 3 6】

## 一般式 (e)



## 【0111】

一般式 (e) 中、 $R^{35} \sim R^{50}$  はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキ

ニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。Mは2つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のIA、IIA、IIIB、IVB族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

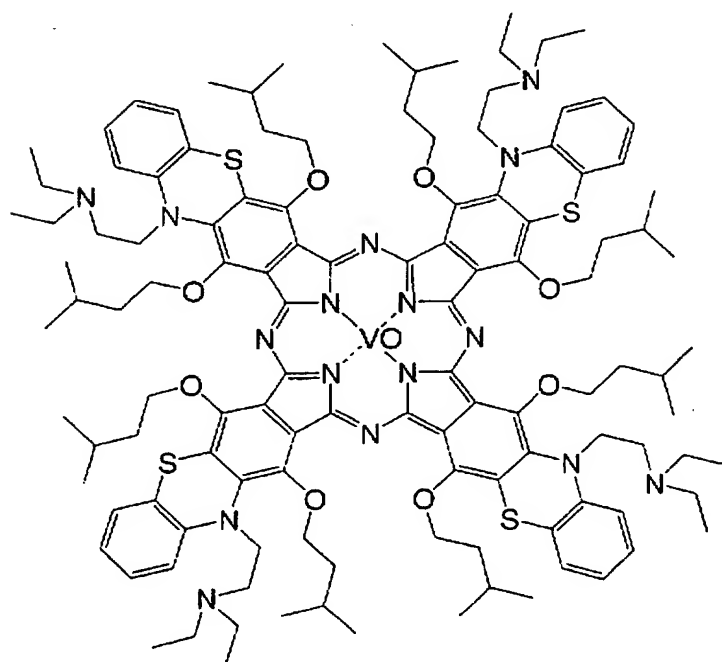
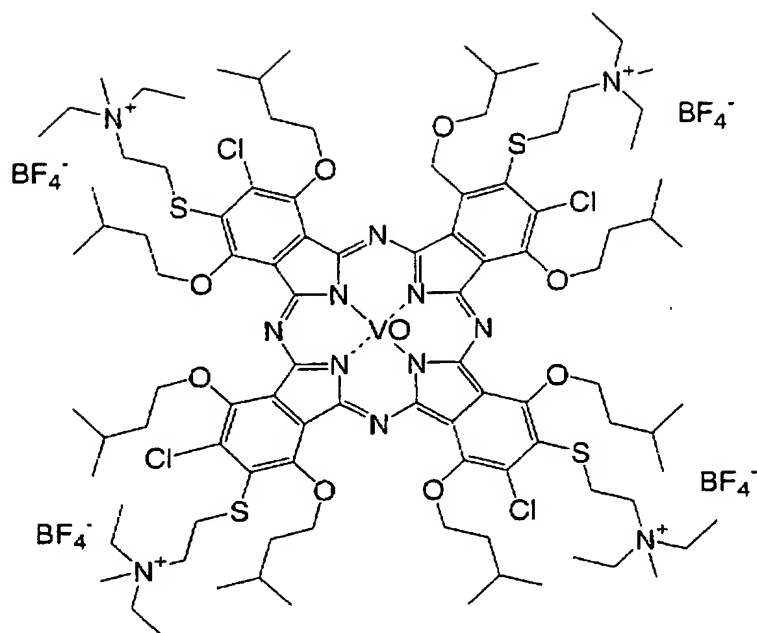
【0112】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(e)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0113】



## 【化 37】



## 【0114】

本発明において、(C)成分として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印

刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が挙げられる。

#### 【0115】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンプラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンプラックである。

#### 【0116】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

#### 【0117】

顔料の粒径は0.01～10 $\mu$ mの範囲にあることが好ましく、0.05～1 $\mu$ mの範囲にあることが更に好ましく、特に0.1～1 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 $\mu$ m未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 $\mu$ mを越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

#### 【0118】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライ

ター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、K Dミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

#### 【0 1 1 9】

本発明に用いられる赤外線吸収剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

#### 【0 1 2 0】

本発明に用いられる赤外線吸収剤としては、シアニン色素やオキソノール系色素などの電荷を有する色素が、(B)開始剤の対カチオンであるオニウム塩との相互作用を形成しやすくなり、画像形成性が向上するため好ましい。

感度の観点からは、一般式(a)で示されるシアニン色素がより好ましく、一般式(a)で示されるシアニン色素の中でも、 $X^1$ がジアリールアミノ基又は $X^2-L^1$ であるシアニン色素が好ましく、ジアリールアミノ基を有するシアニン色素がさらに好ましい。

また、両末端のインドレニン部位に、電子吸引性基又は重原子含有置換基を有するシアニン色素も好ましく、例えば、特願2001-6323明細書中に記載のものが好適に用いられる。

#### 【0 1 2 1】

本発明の重合性組成物に用いられる赤外線吸収剤は、これを平版印刷版原版の記録層に用いる場合も同様に、全固形分中、0.5～8質量%添加されることが好ましい。添加量がこの範囲より少なすぎる場合には、添加の効果である露光による特性変化の感度向上効果が十分に得られず、感光性が十分に得られない傾向があり、多すぎる場合には膜の均一性や強度が低下する傾向にあるため、いずれも好ましくない。

#### 【0 1 2 2】

〔平版印刷版原版への応用〕

以下、本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の記録層として用いた場合について説明する。

本発明に係る平版印刷版原版は、支持体上に、少なくとも前記（Ａ）重合性化合物及び（Ｂ）特定ポリマー開始剤及び好ましくはさらに（Ｃ）赤外線吸収剤を含有する記録層を有してなり、必要に応じて中間層、保護層等の他の層を設けてもよい。

### 【0123】

#### （記録層）

本発明に係る平版印刷版原版において画像形成機能を有する記録層について説明する。本発明に係る平版印刷版原版の記録層は、前記（Ａ）、（Ｂ）成分及び所望により（Ｃ）成分を含有し、さらに（Ｄ）バインダーポリマーを含有することが好ましい。

本発明に係る平版印刷版原版の記録層における前記（Ｂ）成分は、特に、（Ａ）成分である重合性化合物の重合を開始、促進させる重合開始剤として機能する。

平版印刷版原版の記録層に用いる（Ａ）重合性化合物は、前記（Ａ）成分の説明において詳述したとおりの化合物を用いるが、どのような化合物を用いるかは、前記した要件の他、後述の支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

### 【0124】

そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施し得る。

### 【0125】

なお、前記（Ｃ）成分は、記録層に用いられる組成物中に他の成分と同一の層に添加されるが、記録層以外の層を設け、そこへ添加することもできる。

前記（Ｃ）成分は、ネガ型平版印刷版原版の記録層を作成（製膜）した際に、記録層の波長 700 nm～1200 nm の範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1～3.0 の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は、前記（Ａ）成分の添加量と記録層の厚みとに

より決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

#### 【0126】

##### (D) バインダーポリマー

本発明に係る平版印刷版原版においては、記録層に更にバインダーポリマーを使用することが好ましい。バインダーポリマーとしては線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性又は膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

#### 【0127】

特にこれらの中で〔ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体、〔アリル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノ

マー] 共重合体、及び、特開 2000-131837 の実施例に記載されているようなアクリル基を含有するポリマー等は、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

#### 【0128】

また、特公平 7-12004 号、特公平 7-120041 号、特公平 7-120042 号、特公平 8-12424 号、特開昭 63-287944 号、特開昭 63-287947 号、特開平 1-271741 号、特願平 10-116232 号等の各公報に記載される、酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

また、特開平 11-171907 公報に記載のアミド基を有するバインダーは優れた現像性と膜強度をあわせもち、好適である。

#### 【0129】

さらに、この他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや 2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量を混和させることができる。しかし 90 質量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは 30~85 質量%である。また前記 (B) 重合性化合物と線状有機高分子重合体は、質量比で 1/9~7/3 の範囲とするのが好ましい。

#### 【0130】

本発明におけるバインダーポリマーとしては、実質的に水に不溶でアルカリ水溶液に可溶なものが用いられる。このため、現像液として、環境上好ましくない有機溶剤を用いないかもしくは非常に少ない使用量に制限できる。このようなバインダーポリマーの酸価 (ポリマー 1 g あたりの酸含率を化学等量数で表したもの) と分子量は画像強度と現像性の観点から適宜選択される。好ましい酸価は、0.4~3.0 meq/g であり好ましい分子量は 3000 から 50 万の範囲で、より好ましくは、酸価が 0.6~2.0 分子量が 1 万から 30 万の範囲である。

## 【0 1 3 1】

## (E) その他の成分

本発明に係る平版印刷版原版の記録層を構成する組成物中には、更にその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤に関し例示する。

## (E-1) 共増感剤

ある種の添加剤（以後、共増感剤という）を用いることで、感度を更に向上させることができる。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、熱重合開始剤により開始される光反応、と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種（ラジカル、カチオン）と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、（a）還元されて活性ラジカルを生成し得るもの、（b）酸化されて活性ラジカルを生成し得るもの、（c）活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

## 【0 1 3 2】

## (a) 還元されて活性ラジカルを生成する化合物

炭素－ハロゲン結合結合を有する化合物：還元的に炭素－ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル－s－トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

窒素－窒素結合を有する化合物：還元的に窒素－窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサアリアルビイミダゾール類等が好適に使用される。

酸素－酸素結合を有する化合物：還元的に酸素－酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

オニウム化合物：還元的に炭素－ヘテロ結合や、酸素－窒素結合が解裂し、活

性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、N-アルコキシピリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。

フエロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成し得る。

### 【0133】

(b) 酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には、例えば、トリアリールアルキルボレート類が好適に使用される。

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC-X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N-フェニルグリシン類、N-トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。また、S-S結合を有する化合物もS-S解裂による増感が知られる。

### 【0134】

$\alpha$ -置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル- $\alpha$ 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成し得る。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したのも同様の作用を示す。具体的には、2-アルキル-1-[4-(アルキルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロノン-1類、並びに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、N-OHをエーテル化したオキシムエーテル類を挙げることができる。

スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成し得る。具体的は、アリールスルフィン酸ナトリウム等を挙げることができる。

### 【0135】

(c) ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物：例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が



用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成し得る。具体的には、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類等が挙げられる。

### 【0136】

これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開昭9-236913号公報中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されており、それらを本発明においても適用することができる。

これらの共増感剤は、単独で又は2種以上併用して用いることができる。使用量は前記(B)重合性化合物100質量部に対し0.05～100質量部、好ましくは1～80質量部、更に好ましくは3～50質量部の範囲が適当である。

### 【0137】

#### (E-2) 重合禁止剤

また、本発明においては以上の基本成分の他に、記録層に用いる組成物の製造中又は保存中において重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0.01質量%～約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、平版印刷版原版とする場合、支持体等への塗布後の乾燥の過程でその記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5質量%～約10質量%が好ましい。

### 【0138】

#### (E-3) 着色剤等

更に、本発明に係る平版印刷版原版においては、その記録層の着色を目的とし

て染料もしくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させることができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系記録層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては、例えば、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンプラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料及び顔料の添加量は全組成物の約 0.5 質量%～約 5 質量%が好ましい。

#### 【0139】

##### (E-4) その他の添加剤

更に、本発明に係る平版印刷版原版においては、硬化皮膜の物性を改良するための無機充填剤や、その他可塑剤、記録層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

#### 【0140】

上記可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計質量に対し 10 質量%以下添加することができる。

#### 【0141】

また、後述する膜強度（耐刷性）向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV 開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

その他、記録層と支持体との密着性向上や、未露光記録層の現像除去性を高めるための添加剤、中間層を設けることが可能である。例えば、ジアゾニウム構造を有する化合物や、ホスホン化合物、等、基板と比較的強い相互作用を有する化合物の添加や下塗りにより、密着性が向上し、耐刷性を高めることが可能であり、一方ポリアクリル酸や、ポリスルホン酸のような親水性ポリマーの添加や下塗りにより、非画像部の現像性が向上し、汚れ性の向上が可能となる。

## 【0142】

本発明に係る平版印刷版原版においては、上述した記録層塗布液や、後述の保護層および樹脂中間層等の所望の層の塗布液用成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより平版印刷版原版を製造することができる。

ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50質量%が適当である。

## 【0143】

記録層の支持体への塗布量は、記録層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性等の影響を考慮し、用途に応じ適宜選択することが望ましい。塗布量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明に係る平版印刷版原版における記録層の塗布量は、一般的には、乾燥後の質量で約0.1～約10 g/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。より好ましくは0.5～5 g/m<sup>2</sup>である。

## 【0144】

## (保護層)

本発明に係る平版印刷版原版は、通常、露光を大気中で行うため、前記記録層上に、さらに、保護層を設ける事が好ましい。保護層は、記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の記録層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過性が良好で、記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。

## 【0145】

このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3、458、311号明細書、特開昭55-49729号公報に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる事がよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られていが、これらのうち、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。

## 【0146】

ポリビニルアルコールの具体例としては、71～100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものを挙げることができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

**【0147】**

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。

一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を新油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。

**【0148】**

これに対し、これら2層間の接着性を改すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第292、501号明細書、米国特許第44、563号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60質量%混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号明細書、特開昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

**【0149】**

さらに、保護層に他の機能を付与することもできる。例えば、露光に使う波長の光の透過性に優れ、かつ画像形成寄与しない波長の光を効率良く吸収しうる、着色剤（水溶性染料等）の添加により、感度低下を起こすことなく、セーフライト適性をさらに高めることができる。

**【0150】**

また、本発明に係る平版印刷版原版における保護層としては、特開2000-347398公報に記載の酸素透過率が $1 \times 10^{-15} \text{ } \{ \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} /$

$\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以上の保護層も、好適に用いることができる。

#### 【0151】

##### (樹脂中間層)

本発明に係る平版印刷版原版においては、必要に応じて、記録層と支持体との間にアルカリ可溶性高分子からなる樹脂中間層を設けることができる。

露光によりアルカリ現像液への溶解性が低下する赤外線感応層である記録層が、露光面又はその近傍に設けられることで赤外線レーザに対する感度が良好となるとともに、支持体と該赤外線感応性の記録層との間にこの樹脂中間層が存在し、断熱層として機能することで、赤外線レーザの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率良く使用されることからの高感度化が図れる。

また、露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性となった記録層がこの樹脂中間層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、未露光部においては、未硬化のバインダー成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在するこの樹脂中間層がアルカリ可溶性高分子からなるものであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解するため、現像性に優れるものと考えられる。

#### 【0152】

##### (支持体)

本発明に係る平版印刷版原版に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）等が挙げられる。これらは、樹脂フィルムや金属板などの単一成分のシートであっても、2以上の材料の積層体であってもよく、例えば、上記のごとき金属がラミ

ネート、若しくは蒸着された紙やプラスチックフィルム、異種のプラスチックフィルム同志の積層シート等が含まれる。

#### 【0153】

上記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。

上記アルミニウム板の厚みは、およそ0.1～0.6mm程度、好ましくは0.15～0.4mm、特に好ましくは0.2～0.3mmである。

#### 【0154】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための、例えば、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ水溶液等による脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

このように粗面化されたアルミニウム板は、所望により、アルカリエッチング

処理、中和処理を経て、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施すことができる。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、砒酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

#### 【0155】

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80質量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。

陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m<sup>2</sup>以上が好適であるが、より好ましくは2.0～6.0 g/m<sup>2</sup>の範囲である。陽極酸化被膜が1.0 g/m<sup>2</sup>未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

尚、このような陽極酸化処理は平版印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも0.01～3 g/m<sup>2</sup>の陽極酸化被膜が形成されるのが一般的である。

#### 【0156】

支持体表面の親水化処理は、上記陽極酸化処理の後に施されるものであり、従来より知られている処理法が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号の各明細書に開示されているようなアルカリ金属珪酸塩（例えば、珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号の各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

これらの中で、本発明において特に好ましい親水化処理は珪酸塩処理である。



珪酸塩処理について、以下に説明する。

【0157】

上述の如き処理を施したアルミニウム板の陽極酸化皮膜を、アルカリ金属珪酸塩が0.1～30質量%、好ましくは0.5～10質量%であり、25℃でのpHが10～13である水溶液に、例えば、15～80℃で0.5～120秒浸漬する。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHが10より低いと液はゲル化し13.0より高いと酸化皮膜が溶解されてしまう。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸钠リウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、燐酸塩、酢酸塩、蓆酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蓆酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10質量%であり、更に好ましい範囲は0.05～5.0質量%である。

珪酸塩処理により、アルミニウム板表面上の親水性が一層改善されるため、印刷の際、インクが非画像部に付着しにくくなり、汚れ性能が向上する。

【0158】

支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物及び特開平6-35174号公報記載の有機又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。

これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く

、それから与られる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

#### 【0159】

(露光)

以上のようにして、本発明に係る平版印刷版原版を作成することができる。この平版印刷版原版は、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光される。本発明においては、レーザ照射後すぐに現像処理を行ってもよいが、レーザ照射工程と現像工程の間に加熱処理を行ってもよい。加熱処理の条件は、80℃～150℃の範囲内で10秒～5分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

#### 【0160】

(現像)

本発明に係る平版印刷版原版は、通常、赤外線レーザにより画像露光したのち、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

本発明においては、レーザー照射後直ちに現像処理を行ってもよいが、レーザー照射工程と現像工程との間に加熱処理工程を設けることもできる。加熱処理条件は、80℃～150℃の範囲で、10秒～5分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザー照射時、記録に必要なレーザーエネルギーを減少させることができる。

現像液としては、アルカリ性水溶液が好ましく、好ましいpH領域としては、pH10.5～12.5の範囲が挙げられ、pH11.0～12.5の範囲のアルカリ性水溶液により現像処理することが更に好ましい。アルカリ性水溶液としてpH10.5未満のものをを用いると非画像部に汚れが生じやすくなる傾向があり、pH12.5を超える水溶液により現像処理すると画像部の強度が低下するおそれがある。

#### 【0161】

現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明に係る平版印刷版原版の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アン

モニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。

これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせて用いられる。

#### 【0162】

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じもの又は、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

#### 【0163】

現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。

現像液中には界面活性剤を1～20質量%加えることが好ましく、より好ましくは、3～10質量%の範囲である。界面活性剤の添加量が1質量%未満であると現像性向上効果が十分に得られず、20質量%を超えて添加すると画像の耐摩耗性など強度が低下するなどの弊害が出やすくなる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。具体的には、例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えば、イソプロピルナフタレンス

ルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフチルエチル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアリールスルホン酸塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数8～22の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステルナトリウム塩などのような脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、例えば、 $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えば、ナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エステルのスルホン酸塩類、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェートなどのアンモニウム塩類、例えば、ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩などのアミン塩、例えば、グリセロールの脂肪酸モノエステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸モノエステルなどの多価アルコール類、例えば、ポリエチレングリコールモノナフチルエチル、ポリエチレングリコールモノ(ノエルフエノール)エチルなどのポリエチレングリコールエチル類などが含まれる。

#### 【0164】

好ましい有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10質量%以下のものが挙げられ、更に好ましくは水に対する溶解度が5質量%以下のものから選ばれる。たとえば1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1,4-フェニルブタノール、2,2-フェニルブタノール、1,2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。有機溶媒の含有量は、使用時の現像液の総質量に対して1～5質量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せ

ず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

#### 【0165】

更に、現像液及び補充液には必要に応じて、消泡剤、硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他、2-ホスホブタントリカルボン酸-1,2,4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホブタントリカルボン酸-2,3,4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホエタントリカルボン酸-1,2,2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は、使用される硬水の硬度及びその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に0.01～5質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%の範囲で含有させうる。

#### 【0166】

更に、自動現像機を用いて、該平版印刷版を現像する場合には、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合、米国特許第4,882,246号明細書に記載されている方法で補充することが好ましい。

#### 【0167】

このような界面活性剤、有機溶剤及び還元剤等を含有する現像液としては、例

えば、特開昭51-77401号公報に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭53-44202号公報に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭55-155355号公報に記載されている、水に対する溶解度が常温において10質量%以下である有機溶剤、アルカリ剤、及び水を含有する現像液組成物等が挙げられ、本発明においても好適に使用される。

#### 【0168】

以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の重合性組成物を印刷版原版として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

#### 【0169】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷版原版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。

また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

#### 【0170】

以上のようにして得られた平版印刷版は、所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版とした場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518

号、同 55-28062 号、特開昭 62-31859 号、同 61-159655 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスクイージ、あるいは、スクイージーローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

#### 【0171】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけて、多数枚の印刷に用いることができる。

#### 【0172】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、本願実施例においては、本発明の重合性組成物を記録層として用いた平版印刷版原版についての評価を行い、その評価を本発明の重合性組成物の評価とする。

#### 【0173】

(実施例 1～12、比較例 1、2)

##### [基板の作製]

厚み 0.3 mm のアルミニウム版 (材質 1050) をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと 400 メッシュのパミスー水懸濁液を用いこの表面を砂目立て表面のエッチングを行い、水洗後、更に 20% 硝酸に 20 秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約  $3 \text{ g/m}^2$  であった。

次にこの板を 7% 硫酸を電解液として電流密度  $15 \text{ A/dm}^2$  で  $3 \text{ g/m}^2$  の直

流電極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥して基板（A）を作製した。

基板（A）を珪酸ナトリウム 2 質量%水溶液で 25℃で 15 秒処理し、水洗して基板（B）を作製した。

#### 【0174】

（中間層の形成）

次に下記の手順により SG 法の液状組成物（ゾル液）を調整した。

＜ゾル液組成＞

・メタノール	130 g
・水	20 g
・85 質量%リン酸	16 g
・テトラエトキシシラン	50 g
・3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	60 g

#### 【0175】

上記の各化合物を混合し、攪拌した。約 5 分で発熱が認められた。60 分間反応させた後、内容物を別の容器へ移し、メタノール 3000 g を加えることにより、ゾル液を得た。

このゾル液をメタノール／エチレングリコール＝9／1（質量比）で希釈して、上述の様に作製された基板 [A] 上に、基板上の Si の量が  $3 \text{ mg/m}^2$  となるように塗布し、100℃にて 1 分間乾燥させ、基板 [C] を得た。

#### 【0176】

[感光層（記録層）の形成]

上述の様に作成された基板 [A] ～ [C] のいずれかを支持体とし、その表面に下記組成の感光層塗布液を塗布し、125℃で 1 分乾燥し、 $1.4 \text{ g/m}^2$  の感光層を形成し、実施例 1 ～ 12 及び比較例 1、2 の平版印刷版原版を得た。

なお、用いた支持体の種類は表 1 に記す。

#### 【0177】

＜感光層塗布液＞

・重合性化合物：（A）成分（表 1 に記載の化合物）	1.00 g
・バインダーポリマー：（D）成分（表 1 に記載の化合物）	1.10 g



- ・ 赤外線吸収剤: (C) 成分 (表 1 に記載の化合物) 0. 09 g
- ・ 特定ポリマー開始剤: (B) 成分 (表 1 に記載の化合物) 0. 185 g
- ・ フッ素系ノニオン界面活性剤 0. 025 g  
(F-177P、大日本インキ化学工業 (株) 製)
- ・ ビクトリアピュアブルー B O H の対アニオンをパラトルエン  
スルホン酸アニオンにした染料 0. 04 g
- ・ シクロヘキサノン 10 g
- ・ メタノール 7 g
- ・ ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 8 g

【0178】

【表 1】

	基板	重合開始剤		赤外線 吸収剤	付加重合性 化合物	ハインダー	現像液	耐刷性	回転数		耐刷性	回転数
		化合物	分子量									
実施例 1	A	II-3	37,000	DX-1	M-2	B-1	D-1	185	135	実施例 13	185	135
実施例 2	B	I-4	21,500	DX-2	M-2	B-2	DN-3C	210	145	実施例 14	210	145
実施例 3	A	II-7	5,800	DX-3	M-2	B-1	D-1	160	130	実施例 15	160	130
実施例 4	A	III-3	6,400	DX-4	M-1	B-2	DP-4	150	125	実施例 16	150	125
実施例 5	B	IV-2	20,000	DX-2	M-1	B-2	DN-3C	170	130	実施例 17	170	130
実施例 6	C	IV-1	5,000	DX-3	M-2	B-1	DP-4	160	125	実施例 18	160	125
実施例 7	A	II-17	3,300	DX-4	M-1	B-1	D-1	150	125	実施例 19	150	125
実施例 8	B	I-9	8,000	DX-1	M-1	B-2	DN-3C	190	140	実施例 20	190	140
実施例 9	C	I-7	15,000	DX-2	M-2	B-2	DP-4	205	145	実施例 21	210	145
実施例 10	C	I-7	9,500	DX-2	M-2	B-1	DP-4	210	150	実施例 22	210	150
実施例 11	A	I-1	6,300	DX-1	M-1	B-1	D-1	220	160	実施例 23	220	160
実施例 12	A	II-13	6,300	DX-2	M-1	B-2	D-1	180	135	実施例 24	180	135
比較例 1	A	HA	-	DX-2	M-1	B-2	D-1	100	95	比較例 3	100	95
比較例 2	B	HB	-	DX-2	M-1	B-2	DN-3C	100	85	比較例 4	100	85

【0179】

なお、本願実施例に用いられた (B) 特定ポリマー開始剤の重量平均分子量 (Mw) を表 1 に併記する。

前記表 1 における重合性化合物 M-1、M-2 は以下の通りである。

M-1: ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート

(SR399 サートマー社製)

M-2: トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート

(アロニックス M-315 東亜合成社製)

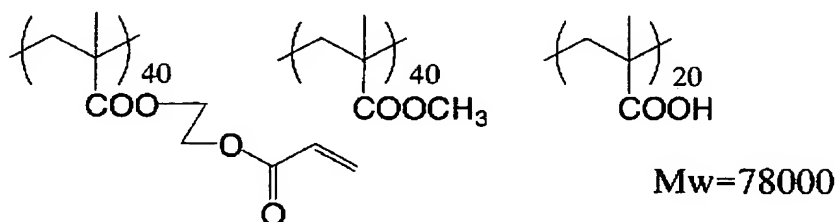
本願実施例に用いられたバインダーポリマー B-1、B-2 は以下の通りである。

B-1: 特願 2000-249569 記載の下記構造を有する高分子化合物

【0180】

【化 38】

B-1



【0181】

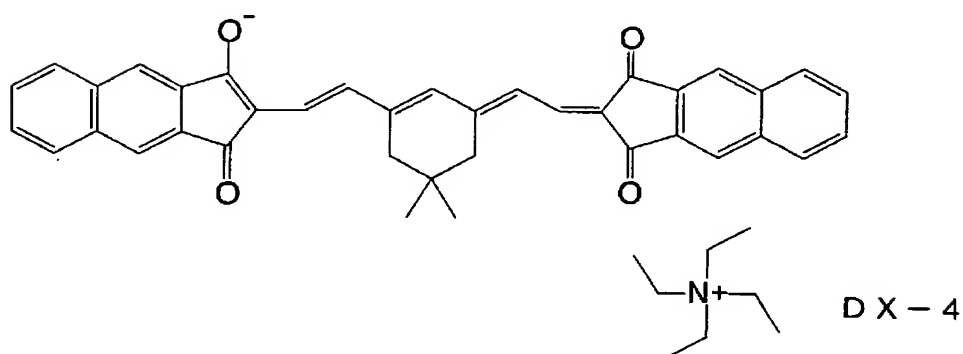
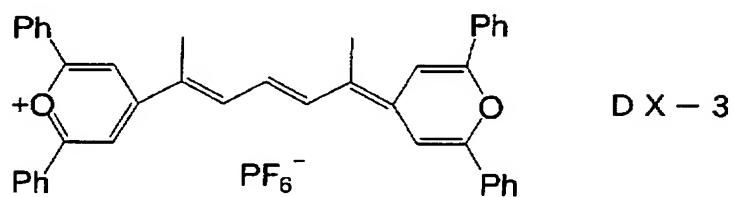
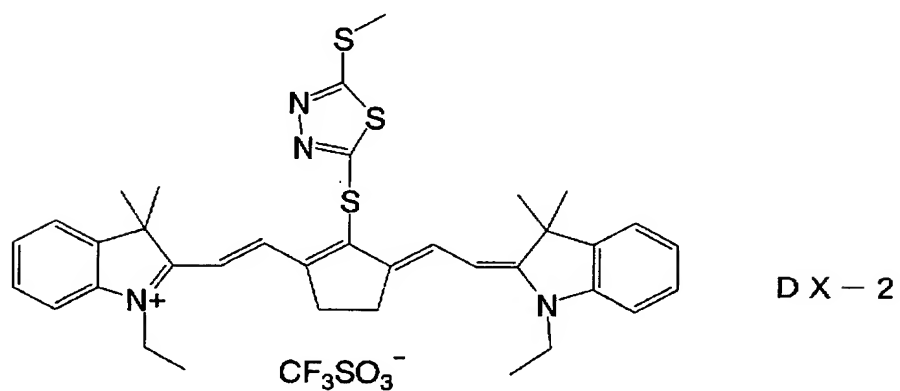
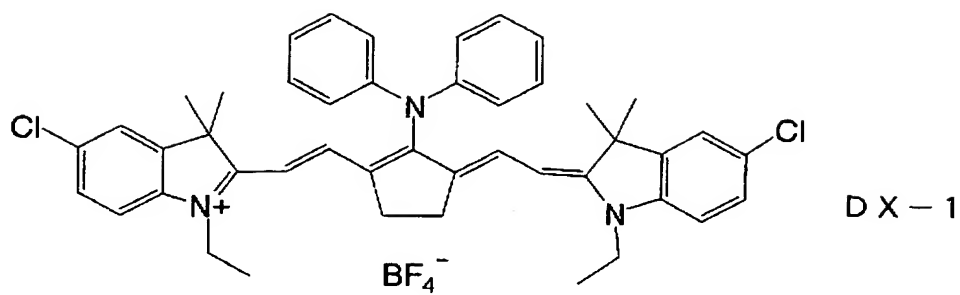
B-2: アリルメタクリレート/アクリルアミド/メタクリル酸

(65/15/20 Mw=100,000~120,000)

本願実施例に用いられた赤外線吸収剤 DX-1、DX-2、DX-3 および DX-4 の構造を以下に示す。

【0182】

【化 39】



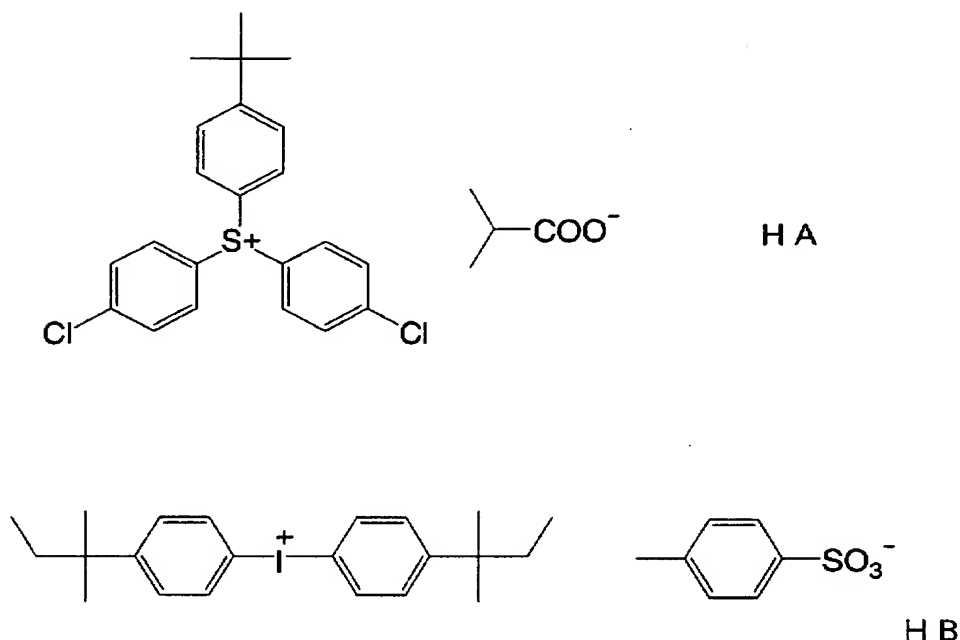
【0183】

本願実施例に用いられた重合開始剤のうち、実施例 1～12 に用いたものは、

前記具体例で挙げた本発明に係る (B) 特定ポリマー開始剤であり、比較例 1、2 に用いた重合開始剤 H A、H B は、本発明の範囲外の、ポリマー構造を有しないオニウム塩構造の重合開始剤である。重合開始剤 H A、H B の構造を以下に示す。

【0184】

【化40】



【0185】

[平版印刷版原版の評価]

(露光、現像)

得られた平版印刷版原版を出力 500 mW、波長 830 nm、ビーム径 17  $\mu$  m ( $1/e^2$ ) の半導体レーザを用いて主走査速度 5 m/秒にて露光した後、下記処方 of D-1 現像液、現像液富士フィルム (株) 社製 DN-3 C 現像液、または同 DP-4 現像液及びリンス液 FR-3 (1:7) を仕込んだ自動現像機 (富士写真フィルム (株) 製: PS プロセッサ 900 VR) を用いて現像し、以下の評価を行った。なお、現像処理に際していずれの現像液を用いたかは前記表 1 に併記した。

【0186】

## (耐刷性試験)

印刷機としてローランド社製 R201 を使用し、インキとして大日本インキ社製 GEOS-G (N) を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって耐刷性を調べた。比較例 1 における数値 (枚数) を 100 とした相対比で表した。数字が大きいほど耐刷性が良いと評価する。

## 【0187】

## &lt;D-1 現像液&gt;

・ 水酸化カリウム	2.5 g
・ 炭酸水素ナトリウム	1.5 g
・ 炭酸カリウム	2 g
・ 亜硫酸ナトリウム	1 g
・ ポリエチレングリコールモノナフチルエーテル	140 g
・ ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩	50 g
・ エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム塩	8 g
・ 水	785 g

## 【0188】

## (感度の評価)

得られた平版印刷版原版を、Creo 社製 Trend Setter 3244 V X を用いて、6.5 W の出力で、回転数を変化させて全面露光を行い、下記の条件で現像した後、明瞭な画像が形成された際の回転数 (rpm) を求めた。この結果を表 1 に示す。

なお、回転数が高いほど、短時間の露光により記録可能であり、高感度であると判断する。

## 【0189】

表 1 の結果より、本発明に係る (B) 特定ポリマー開始剤を含有する重合性組成物を記録層として用いた実施例 1 ~ 12 のいずれの平版印刷版原版も、耐刷性に優れ、高感度で記録しうることが確認された。

一方、本発明に係る (B) 特定ポリマー開始剤を用いなかった比較例 1、2 の平版印刷版原版は、開始剤以外は同様の組成である記録層を有する実施例 12 及

び実施例 5 との対比において、耐刷性に劣り、記録感度も低いことがわかった。

#### 【0190】

(実施例 13～24、比較例 3、4)

##### [保護層の形成]

さらに、前記実施例 1～12 及び比較例 1、2 と同様にして形成された記録層上に、ポリビニルアルコール（ケン化度：98モル%、重合度：550）の3質量%水溶液を乾燥後の塗布量が  $2\text{ g/m}^2$  になるように塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で1分間乾燥して記録層上に保護層を設け、実施例 13～24 および比較例 3、4 の平版印刷版原版を得た。

得られた平版印刷版原版を、感度評価における Trend Setter 3244 VX のレーザー出力を 6.5W から 5W に変更した他は、上記実施例 1～20、比較例 1～4 と同様の条件で、露光、現像して平版印刷版を製版し、同様に耐刷性及び感度を評価した。結果を前記表 1 に併記する。

#### 【0191】

表 1 の結果より、記録層の上に保護層を設けた場合においても、保護層を有しない実施例 1～12 と同様の傾向が見られ、本発明の重合性組成物を記録層として用いた平版印刷版原版は、耐刷性能に優れ、高感度で記録可能であった。さらに、保護層を設けることで、出力の低い赤外線レーザーにより記録を行った場合でも、比較化合物を用いた場合と比べて優れた耐刷性が得られ、記録感度もさらに向上していることがわかる。

#### 【0192】

##### 【発明の効果】

本発明の重合性組成物は、硬化性に優れ、赤外線レーザー対応のネガ型平版印刷版原版の記録層として有用であり、該重合性組成物を記録層として用いた本発明の平版印刷版原版は耐刷性に優れ、高感度で記録可能であるという効果を奏する。